Gheorghe Zet • Dodu Ursu

fizica stării solide

aplicații în inginerie

Editura Tehnică

Scanned with OKEN Scanner

Gheorghe Zet Dodu Ursu

FIZICA STĂRII SOLIDE

APLICAȚII ÎN INGINERIE

EDITURA TEHNICĂ
BUCUREȘTI — 1989

Scanned with OKEN Scanner

Prefață

În cadrul fizicii solidului se descriu proprietățile materiei aflate în stare solidă, ținînd seama că în compoziția acesteia intră atomi. Pentru descrierea acestor proprietăți se folosesc legile mecanicii cuantice și ale fizicii statistice.

Corpurile solide pot fi cristaline sau amorfe; pînă recent, în cadrul fizicii stării solide se studiau exclusiv corpurile solide cristaline. Totuși, în ultimii ani studiul corpurilor amorfe s-a dezvoltat foarte mult, conducînd la o serie de aplicații practice deosebit de importante. Printre acestea se pot enumera obținerea metalelor amorfe (sticle metalice), a semiconductorilor amorfi etc. Ca urmare, în prezenta lucrare sînt date, într-un capitol separat, principalele rezultate cu privire la proprietățile și aplicațiile materialelor amorfe. În rest, lucrarea conține o prezentare a proprietăților fizice și a aplicațiilor în tehnică a substanțelor cristaline.

Prin cristal se înțelege în primul rînd o dispunere ordonată, infinită în spațiu, de puncte care formează o rețea cristalină (geometrică); punctele rețelei se numesc noduri. Cu un astfel de model simplificat se poate studia structura (geometrică) a rețelelor cristaline. Dacă se consideră că în nodurile rețelei cristaline se află atomi, molecule, ioni sau radicali liberi (ce constituie baza rețelei) care interacționează între ei prin forțe elastice, atunci trebuie să se ia în considerație și mișcarea de vibrație a acestora. Deoarece această mișcare poate fi excitată folosind energie mecanică, termică sau electromagnetică, cu un astfel de model se pot descrie proprietățile mecanice, termice sau optice ale corpurilor solide cristaline.

Trebuie apoi să se ia în considerare că atomii sau moleculele din nodurile de rețea au sarcini electrice și momente magnetice proprii. În acest fel, este posibil să se descrie proprietățile electrice și magnetice ale cristalelor. În privința proprietăților electrice, trebuie subliniat că acestea depind de tipul de atomi ce intră în compoziția cristalului. Astfel, dacă atomii cristalului prezintă electroni slab „legați" de atom, atunci aceștia pot părăsi ușor atomul, devenind electroni liberi de conducție. Corpurile solide respective sînt deci conductoare din punct de vedere electric. Din contră, dacă atomii prezintă electroni puternic „legați", atunci

Scanned with OKEN Scanner

aceşia nu pot părăsi atomul. Ca urmare, astfel de solide sînt izolatri din punct de ivedere electric.

Mater alul acestei lucrări este organizat ţinînd seama de modelele pentru un solid precizate anterior. Se prezintă aspecte privind structura stării solide cristaline şi principalele metode de studiu ale acesteia. Apoi se abordează studiul proprietăţilor mecanice, termice, electrice şi magnetice ale solidelor cristaline. O dată cu acestea se descriu aplicaţiile în inginerie, fiind urmărite aspectele noi din fizica stării solide. Un accent deosebit s-a acordat semiconductorilor, termistorilor, supraconductibilităţii şi materialelor magnetice.

Elementele privind starea amorfă sînt sistematizate într-un capitol aparte. Aici se dau rezultatele privind modelele de descriere a corpurilor amorfe, metodele de obţinere şi proprietăţile lor mecanice, electrice şi magnetice.

Un capitol cuprinde rezultate referitoare la cristalele lichide, acestea constituind o stare intermediară (mezofază) între cristalele solide şi lichide. Se prezintă principalele caracteristici şi aplicaţii ale acestora. Trebuie subliniat însă că pentru acestea există deja monografii publicate, spre deosebire de solidele amorfe la care s-ar impune o astfel de monografie.

Lucrarea se adresează inginerilor din toate specialităţile. Ea este utilă şi pentru studenţii din anii superiori ai institutelor de învăţămînt tehnic superior sau pentru cei ce urmează cursuri postuniversitare tehnice.

AUTORII

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Cap. 1. **Structura stării solide** 7
1.1. Corpuri solide cristaline și corpuri solide amorfe 7
1.2. Tipuri de legături în cristale 12
1.3. Structuri cristaline simple 25
1.4. Noțiuni generale despre aliaje 28
1.5. Transformări structurale ale metalelor și aliajelor 43
1.6. Prepararea materialelor de înaltă puritate 56

Cap. 2. **Metode fizice pentru studiul structurii corpurilor cristaline** 67
2.1. Macroexaminarea 67
2.2. Microscopia metalografică 70
2.3. Microscopul electronic 77
2.4. Microscopul electronic cu baleiaj 82
2.5. Holografia 86
2.6. Studiul structurii cristalelor cu ajutorul difracției 90

Cap. 3. **Proprietăți mecanice ale solidelor cristaline** 130
3.1. Originea legii lui Hooke 130
3.2. Modurile normale de vibrație ale unei rețele 132
3.3. Defecte de structură ale rețelelor cristaline 137

Cap. 4. **Proprietățile termice ale solidelor cristaline** 142
4.1. Căldura molară la volum constant 142
4.2. Căldurile specifice ale metalelor 151

Cap. 5. **Modelul electronilor liberi** 152
5.1. Principalele proprietăți fizice ale metalelor 153
5.2. Modelul clasic al electronilor liberi 155
5.3. Modelul cuantic al electronilor liberi 163

Cap. 6. **Proprietățile electrice ale izolatorilor** 178
6.1. Constanta dielectrică 178
6.2. Cîmpul local 183
6.3. Relația Clausius-Mossotti 186
6.4. Măsurarea experimentală a permitivității electrice 187
6.5. Surse de polarizabilitate 188
6.6. Feroelectricitatea 195
6.7. Piezoelectricitatea 201
6.8. Piroelectricitatea 203

Cap. 7. **Teoria zonelor de energie** 205
7.1. Zone de energie 205
7.2. Mișcarea electronilor într-o structură periodică 207

Scanned with OKEN Scanner

7.3. Conductori, izolatori și semiconductori 211
7.4. Verificarea experimentală a existenței zonelor de energie 214

Cap. 8. **Semiconductori** 216
8.1. Semiconductori intrinseci 216
8.2. Semiconductori extrinseci 219
8.3. Efectul Hall 221
8.4. Dispozitive semiconductoare 224
8.5. Metode tehnologice de preparare a dispozitivelor semiconductoare 231
8.6. Conversia fotovoltaică a energiei solare 237
8.7. Termistori 245

Cap. 9. **Supraconductibilitatea** 256
9.1. Supraconductibilitatea. Privire generală 256
9.2. Teoria Bardeen-Cooper-Schrieffer a supraconductibilității (teoria BCS) 260
9.3. Cuantificarea fluxului 262
9.4. Efectul Josephson 263
9.5. Magneți supraconductori 270
9.6. Supraconductori la temperaturi inalte 273

Cap. 10. **Proprietăți magnetice ale solidelor** 279
10.1. Mărimi caracteristice magnetismului 280
10.2. Diamagnetismul izolatorilor 282
10.3. Paramagnetismul izolatorilor 285
10.4. Substanțe cu ordonare magnetică 290
10.5. Materiale magnetice 323

Cap. 11. **Starea amortă** 333
11.1. Proprietăți generale 333
11.2. Metode de obținere a sticlelor metalice 334
11.3. Proprietăți mecanice 337
11.4. Proprietăți magnetice ale sticlelor metalice 343
11.5. Semiconductori amorfi 347

Cap. 12. **Cristale lichide** 353
12.1. Caracteristici generale 353
12.2. Proprietăți fizice ale cristalelor lichide 359
12.3. Aplicații ale cristalelor lichide 365

Cap. 13. **Metode, dispozitive și instalații pentru determinarea unor proprietăți mecanice, electrice și magnetice ale corpurilor solide** 370
13.1. Introducere 370
13.2. Utilizarea fenomenului moiré în tensometrie 370
13.3. Dispozitiv de tip Howling pentru determinarea mărimilor magnetice 375
13.4. Dispozitiv diferențial pentru determinarea permeabilității magnetice sau a rezistivității electrice 378
13.5. Alte dispozitive pentru măsurarea rezistivității electrice la solide 390
13.6. Utilizarea unor metode de control nedistructiv pentru examinarea solidelor 397

Bibliografie 408

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 1

Structura stării solide

1.1. CORPURI SOLIDE CRISTALINE ŞI CORPURI SOLIDE AMORFE

Între atomii sau moleculele care alcătuiesc un corp se exercită, în general, forţe de interacţie de atracţie şi de respingere. Atunci cînd forţele de atracţie dintre aceste particule predomină faţă de mişcarea de agitaţie termică, corpul respectiv se consideră solid în anumite condiţii de presiune şi temperatură: pentru o presiune dată va exista o temperatură la care are loc transformarea din faza solidă în cea lichidă. Sub această temperatură, pînă la 0 K, corpul se menţine în fază solidă.

Datorită forţelor relativ mari care se exercită între atomii componenţi într-un corp solid, poziţia unui atom este fixată în raport cu ceilalţi generînd astfel o anumită ordine (sau simetrie). Reţeaua de atomi ar trebui să realizeze astfel o construcţie spaţială, care este supusă unei ordini precise, numită *ordine ideală* (sau *simetrie ideală*). În realitate nu este posibil să găsim în natură asemenea corpuri perfect ordonate şi nici nu este cu putinţă să le realizăm datorită faptului că atomii sînt sisteme complexe care interacţionează. Ca urmare pot apare, de exemplu, mişcări oscilatorii care se transmit întregii reţele de atomi distrugînd ordinea ideală. Chiar dacă corpul ar fi menţinut la temperatura de 0 K, la care mişcarea de agitaţie termică dispare, va mai exista o vibraţie remanentă, de natură cuantică. În plus structura corpului solid depinde şi de *istoria* sa.

Corpurile solide pot conţine domenii cu un mic număr de atomi cu o aşezare ordonată. Prin trecerea de la un domeniu la altul există o aşezare ordonată, dar diferită. Despre asemenea corpuri se spune că au numai o *ordine apropiată* (sau *simetrie apropiată*) spre deosebire de acele corpuri care au un înalt grad de *ordine extinsă* (sau *simetrie extinsă*), în fiecare domeniu. Această ordine apropiată sau depărtată impune

Scanned with OKEN Scanner

clasificarea corpurilor solide în trei stări structurale: amorfă, mezomorfă și cristalină.

Starea structurală *amorfă* este caracterizată printr-o dispunere complet dezordonată a particulelor componente în spațiu, lipsind orice orientare și periodicitate. Între aceste particule se exercită totuși forțe de interacțiune. Dintre corpurile solide amorfe amintim: sticla, cauciucul, masele plastice, opalul etc.

Starea sticloasă se prezintă ca un lichid înghețat în care viscozitatea ridicată împiedică creșterea cristalelor. Structura stării sticloase de SiO_2 are la bază rețeaua tridimensională formată din tetraedre de SiO_4, a căror așezare în spațiu permite pătrunderea în locurile libere a altor ioni pentru a se putea obține diferite sorturi de sticlă. În anumite condiții chiar și sticla începe să cristalizeze.

Stările structurale *precristaline* sau *mezomorfe* prezintă un început de ordine uni- și bidimensională a particulelor constituente și sînt considerate ca stări intermediare între starea amorfă și cristalină. Din această categorie fac parte și cristalele lichide.

Dintre stările mezomorfe distingem:

— *starea nematică* cu o anumită distribuție regulată monodimensională a particulelor alungite și filiforme;

— *starea colesterică* creată de particule alungite și spiriforme cu tendința de aranjare în agregate cu axe paralele unidimensionale;

— *starea smectică* la care particulele de formă tubulară se dispun în agregate cu fețe tubulare paralele.

Dată fiind structura atomică, caracterizată de o ordine apropiată, corpurile amorfe au unele proprietăți fizice caracteristice. Aceste corpuri nu au punct fix de topire; în aceleași condiții de presiune și temperatură ocupă un volum mai mare decît corpurile cristaline și sînt izotrope. Prin acțiuni exterioare (de exemplu, întinderea cauciucului) se poate obține, la corpurile amorfe, o mărime a ordinii interne.

Starea structurală *cristalină* prezintă cel mai înalt grad de omogenitate spațială a particulelor componente rezultînd o aranjare periodică după cele trei direcții spațiale. Corpul cristalin are o formă geometrică delimitată de fețe plane, muchii, colțuri și are o simetrie remarcabilă. La aceste corpuri domeniile ordonate se constituie în grăunți cristalini care alcătuiesc întregul corp. Cele mai multe substanțe solide anorganice și unele substanțe solide organice sînt corpuri cristaline.

Deosebirea dintre cele două tipuri de simetrii apare clar la trioxidul de bor (B_2O_3), care poate fi întîlnit atît sub formă cristalină cît și amorfă. În ambele cazuri, fiecare atom de bor este înconjurat de trei atomi de oxigen (fig. 1.1), ceea ce constituie simetria de apropiere. În cristalul de trioxid de bor, atomii de oxigen au o dispunere hexagonală în întregul

Scanned with OKEN Scanner

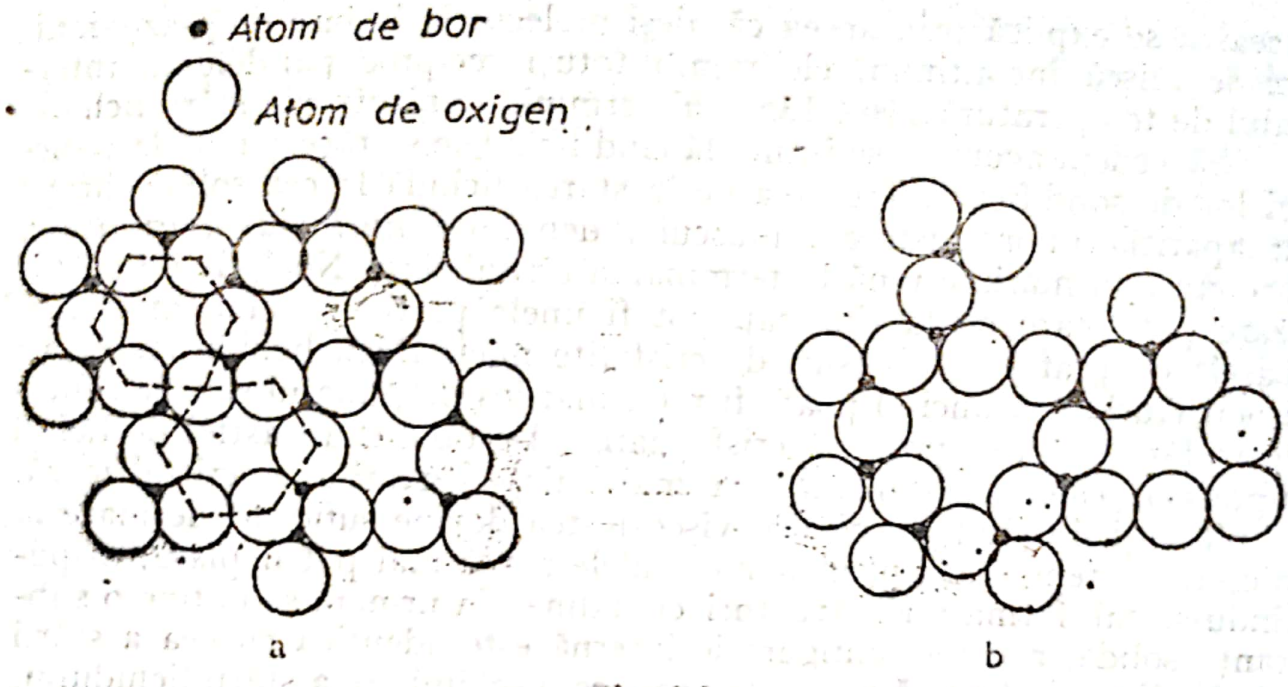


Fig. 1.1.

conținut al acestuia (fig. 1.1, a), ceea ce constituie simetria extinsă, pe cînd la trioxidul de bor amorf această dispunere lipsește (fig. 1.1, b).

Înțelegerea proprietăților corpurilor amorfe devine mai simplă dacă se face o analogie între acestea și lichide. De obicei se consideră că lichidele amintesc mai mult de gaze decît de solide, dat fiind că lichidele și gazele curg, iar la temperaturi mai mari decît punctul critic devin identice. Totuși, din punct de vedere microscopic, lichidele și solidele prezintă multe asemănări. Astfel, densitatea lichidelor este, în general, apropiată de cea a stării solide corespunzătoare. Prin difracția cu radiații X s-a constatat că multe lichide prezintă în fiecare moment o structură de apropiere complet analogă cu structura stării amorfe, cu deosebirea că la lichide moleculele care se grupează se schimbă mereu.

Un exemplu edificator de prezență a simetriei de apropiere la lichide îl constituie apa aflată la o temperatură puțin deasupra punctului ei de topire. Densitatea apei la această temperatură este mai mică decît densitatea ei la temperaturi mai înalte, deoarece moleculele de apă sînt „împachetate" mai strîns în starea cristalină decît atunci cînd pot să se miște. Și mai evident apare asemănarea dintre lichide și solide în cazul așa numitelor „cristale lichide", care au într-un anumit interval de temperaturi, situat mai sus de punctul de topire, proprietatea de birefringență caracteristică cristalelor anizotrope (cuarțul și calcitul). De exemplu, dispunerea ordonată a moleculelor cristalului de *p*-azoxianizol dispare la temperatura de topire (egală cu 116°C) în timp ce la *p*-azoxianizolul lichid proprietatea de anizotropie se păstrează pînă la 135°C.

Scanned with OKEN Scanner

Aceasta se explică prin aceea că, deşi moleculele întinse de *p*-azoxianizol se mişcă incontinuu, ele rămîn totuşi reciproc paralele în intervalul de temperatură 116÷135°C, determinînd anizotropia stării lichide.

Să vedem acum ce se întîmplă cînd lichidele se răcesc pînă la punctul lor de solidificare. Trecerea de la starea lichidă la cea solidă începe cu apariţia unor cristale minuscule, denumite *nuclee de cristalizare*, care cresc în mărime pînă la terminarea cristalizării. Nucleele de cristalizare pot apare de la sine sau pot fi unele particule, cum ar fi firişoarele de praf sau adausuri de cristalite mici. Dacă lichidul este pur şi neperturbat, atunci el poate fi răcit mai jos de punctul său de solidificare fără ca să se producă cristalizarea. De obicei, un astfel de lichid suprarăcit este nestabil şi la cea mai mică perturbaţie cristalizează.

Totuşi, în anumite cazuri, viscozitatea devine suficient de mare la micşorarea temperaturii, încît moleculele nu se mai pot deplasa, dispunîndu-se sub forma unei structuri cristaline. Ca urmare se obţine o substanţă solidă, a cărei configuraţie internă este identică cu cea a stării lichide. Este evident că nu se va produce o schimbare a stării lichidului, ci, pur şi simplu, datorită micşorării mobilităţii moleculelor se fixează una din dispunerile moleculare posibile ale stării lichide. Se poate, deci, spune că în starea amorfă corpurile sînt *metastabile*, deoarece energia lor internă ar putea fi micşorată dacă, la aceeaşi temperatură, ele ar trece în starea cristalină. Cristalizarea corpurilor amorfe este extrem de lentă încît, de obicei, nu se observă. Cu toate acestea ea se produce, fapt confirmat de observaţia că obiectele vechi de sticlă sînt cristalizate.

Deoarece corpurile amorfe pot fi considerate ca lichide cu viscozitate foarte mare, ele nu au un punct de topire bine determinat ca cele cristaline. Acest lucru se poate explica din punct de vedere microscopic pe baza observaţiei că la corpurile amorfe lipseşte simetria extinsă. Deci legăturile dintre diferitele molecule ale unui corp amorf diferă între ele şi, atunci cînd corpul se încălzeşte, legăturile cele mai slabe se desfac mai repede decît celelalte, astfel încît substanţa se înmoaie treptat. Din contră, la cristale, trecerea la starea lichidă se realizează dintr-o dată, deoarece legăturile dintre molecule fiind identice (simetrie extinsă) se desfac simultan, la o anumită temperatură.

Marea majoritate a solidelor se prezintă sub formă cristalină şi pot fi studiate mai uşor, atît teoretic cît şi experimental. Acest tip de solide este cel studiat, de obicei, în cadrul fizicii stării solide.

Un corp cristalin alcătuit dintr-un număr mare de cristale mici, orientate întîmplător unul faţă de altul, este numit *policristalin*; exemple de policristale constituie majoritatea metalelor. Se pot obţine şi *monocristale* ale diferitelor substanţe prin metode adecvate, de exemplu prin creşterea lor din soluţii sau topituri.

Scanned with OKEN Scanner

Să încercăm să ne imaginăm formarea naturală a cristalelor pe Pămînt. La suprafața Pămîntului există un mare amestec de tot felul de atomi. Ei au fost agitați încontinuu de acțiunea vulcanică, de vînt și de apă fiind deplasați și amestecați continuu. Totuși, printr-un truc oarecare, atomii de siliciu (Si) au început treptat să se găsească unii pe alții și să se găsească și cu atomii de oxigen (O) pentru a produce bioxidul de siliciu (SiO_2 = cuarțul). Din cînd în cînd, un atom este adăugat la ceilalți pentru a constitui un cristal; amestecul se separă. Și undeva în vecini, se întîlnesc atomii de sodiu (Na) și de clor (Cl) și constituie un cristal de sare de bucătărie (NaCl).

Cum se întîmplă însă că de îndată ce un cristal a început să se formeze, el permite să i se atașeze numai un anumit tip de atomi? Se întîmplă, deoarece întregul sistem tinde spre energia cea mai joasă posibilă. Un cristal ce crește va accepta un atom nou dacă acesta din urmă face ca energia primului să fie cît mai coborîtă. Dar cum știe el că legînd un atom de siliciu—sau un atom de oxigen — într-o poziție particulară, energia rezultantă va fi cea mai coborîtă? O face prin încercări. În lichid sau gaz toți atomii sînt într-o mișcare continuă. Fiecare atom se ciocnește de vecinii săi de aproximativ 10^{13} ori pe secundă. Dacă el se ciocnește de locul potrivit al cristalului în creștere, are o șansă oarecum mai mică să-l părăsească, dacă energia este joasă. Prin încercări repetate, în perioade de milioane de ani, în ritm de 10^{13} încercări pe secundă, atomii se așează treptat în locurile unde găsesc energiile lor cele mai coborîte. În cele din urmă ei cresc în cristale mari.

Principalele proprietăți caracteristice ale corpurilor cristaline sînt:

a) obținerea cristalelor naturale și artificiale, în care se constată existența unor plane de creștere cu configurație geometrică regulată, se face prin *procese de germinare* și *creștere;*

b) existența atît a unei *simetrii interne* sau *cristalină* datorită aranjării periodice regulată în spațiu a particulelor constitutive cît și a *simetriei externe* sau *geometrică* sau *singonie*, care se referă la forma poliedrică exterioară;

c) un cristal se poate deforma sau rupe sub acțiunea solicitărilor exterioare numai de-a lungul unor plane de densitate atomică maximă numite *plane de alunecare* sau de *clivaj;*

d) planele reticulare din cristale se comportă ca o rețea de difracție pentru radiațiile X, fasciculele electronice și cele neutronice;

e) caracterul vectorial sau tensorial pe care îl prezintă majoritatea proprietăților fizico-chimice ale cristalelor. Proprietățile vectoriale pot fi continue și discontinue, ceea ce conferă cristalelor însușirea fundamentală numită *anizotropie*, care își are originea în faptul că distanțele interatomice sînt diferite în funcție de direcția cristalografică.

Scanned with OKEN Scanner

Avînd în vedere cele arătate mai sus putem defini noțiunea de cristal ca un agregat de atomi (ioni, molecule) omogen, anizotrop din punct de vedere al proprietăților vectoriale discontinue, caracterizat printr-o aranjare periodică a particulelor componente.

1.2. TIPURI DE LEGĂTURI ÎN CRISTALE

Deosebirile care se constată că există între formele stării solide se datoresc deci modului diferit de distribuție, în special, a electronilor exteriori și miezurilor ionice. Coeziunea corpurilor solide este determinată, în mod esențial, de interacțiunea electrostatică atractivă dintre sarcina negativă a electronilor și sarcina pozitivă a nucleelor. Forțele de altă natură: magnetice, gravitaționale etc. au un efect slab sau neglijabil asupra coeziunii. Pentru a calcula energia de legătură a unui cristal este necesar să se cunoască distribuția spațială și distribuția vitezelor electronilor și nucleelor dintr-un corp.

Explicarea coeziunii în corpurile solide cu ajutorul atracției electrostatice dintre electronii de valență și miezurile ionice se poate face folosind una din următoarele patru situații:

a) considerăm că ionii pozitivi se găsesc la distanțe suficient de mari unul de altul astfel încît respingerea electrostatică a acestor sarcini să fie minimă;

b) electronii de valență se consideră suficient de depărtați;

c) ionii și electronii de valență se găsesc la distanțe cît mai mici pentru ca atracția coulombiană dintre sarcinile de semn opus să fie cît mai mare;

d) teoria cuantică arată că localizarea electronilor duce la o mărire a energiei lor cinetice, din care cauză trebuie ca cele trei situații de mai sus să fie în așa mod îndeplinite încît să micșoreze energia potențială a sistemului, dar să nu conducă la o creștere prea mare a energiei cinetice.

Corpurile solide pot fi clasificate fie după proprietățile lor, fie după structura lor. Cel mai simplu mod de a clasifica solidele constă în împărțirea acestora în metale și nemetale.

Metalele sînt bune conducătoare de electricitate avînd electroni liberi, în timp ce nemetalele sînt izolatoare și au numai electroni legați. Tabloul periodic al elementelor poate fi, în mare vorbind, împărțit în metale și nemetale cu ajutorul unei diagonale ca în diagrama din fig. 1.2. Elementele din partea stîngă a tabelului sînt metale deoarece au doar cîțiva electroni de valență pe care îi pot pierde ușor. Elementele din partea de jos a tabelului au un număr mare de pături complet ocupate și deci sînt metale deoarece electronii lor de valență sînt situați, de obicei,

Scanned with OKEN Scanner

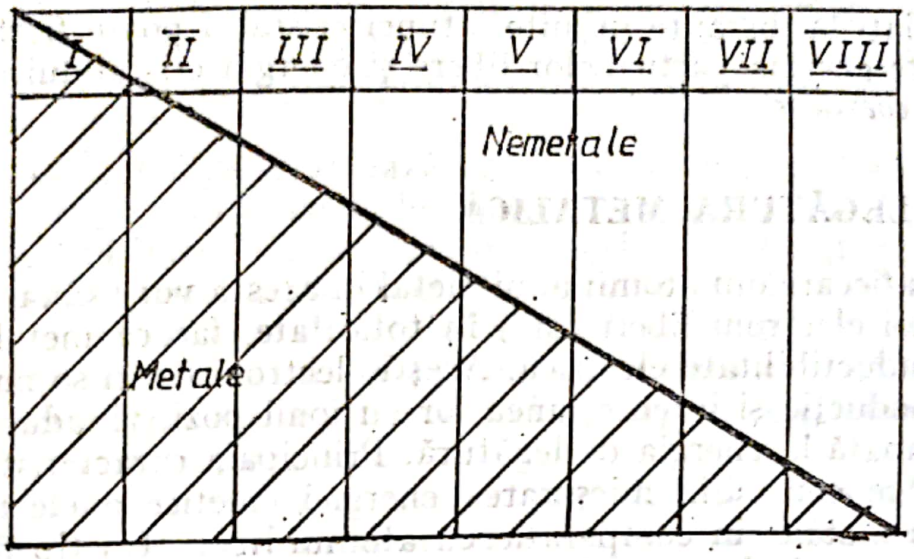


Fig. 1.2.

pe orbite îndepărtate fiind slab legați de atom. Restul elementelor sînt nemetale.

Nemetalele, la rîndul lor, nu sînt toate la fel, așa cum se poate constata din comparația bioxidului de carbon (gheața uscată), grafitului și clorurii de sodiu. În funcție de modul de distribuție a electronilor de valență între atomii constituenți, la formarea stării solide, nemetalele pot fi împărțite în trei tipuri: cristale ionice, cristale covalente și cristale moleculare.

În cristalele ionice, de exemplu clorura de sodiu (NaCl), electronii de valență ai cationului (în exemplul nostru un singur electron de valență al Na) sînt transferați complet la anion (Cl). Se formează astfel ioni de sarcini opuse care sînt menținuți în solid datorită interacțiunii electrostatice dintre ei.

În cristalele covalente electronii de valență sînt împărțiți între atomi. În cristalele moleculare electronii de valență nici nu sînt transferați, nici nu sînt împărțiți între atomi, ci rămîn neschimbați față de starea lor din atomul sau molecula izolată.

Putem deci afirma că există patru tipuri principale de solide cristaline:

— cristale metalice;
— cristale ionice;
— cristale covalente;
— cristale moleculare.

Dacă energia totală a unui cristal, cinetică și potențială, este mai mare decît energia totală a atomilor (sau moleculelor) considerați neutri,

liberi și aflați la distanțe infinite, atunci cristalul poate fi stabil. Diferența dintre energia particulelor libere și energia cristalului se numește *energie de coeziune*.

1.2.1. LEGĂTURA METALICĂ

Pentru fiecare din atomii unui metal în acesta vor exista, în general, unul sau doi electroni liberi care, în totalitate, fac ca metalul să aibă o înaltă conductibilitate electrică. Acești electroni liberi se numesc electroni de conducție și interacțiunea lor cu ionii pozitivi aduce o contribuție însemnată la energia de legătură. Principala caracteristică a legăturii metalice constă în micșorarea energiei cinetice a electronilor de valență din metale, în comparație cu atomul liber. Un tip de legătură metalică este acela la care electronii de valență sînt îndepărtați de la fiecare atom alcalin pentru a forma un nor electronic comun în care sînt dispersați ionii pozitivi. Există situații (de exemplu la metalele de tranziție) în care interacțiunea păturilor electronice interioare poate avea unele efecte adiționale asupra legăturii. La elementele grupei de tranziție și metalele imediat următoare, pătura electronică *d* este incompletă și sînt caracterizate de o energie de legătură ridicată datorită atît legăturii covalente, cît și interacțiunii de tip Van der Waals dintre ioni. La unele elemente, de exemplu la fier și tungsten, păturile electronice au o contribuție substanțială la energia de legătură.

Cristalele de metale alcaline au energia de legătură mult mai mică decît cea a halogenurilor alcaline, deoarece energia legăturii formată de un electron de conducție cvasiliber nu este prea puternică și, în plus, distanțele interatomice la metalele alcaline sînt relativ mari și deci energia cinetică a electronilor de conducție va fi mică.

1.2.2. CALCULUL ENERGIEI ELECTROSTATICE ÎN CRISTALE IONICE

Cristalele ionice sînt întotdeauna combinații de două tipuri diferite de atomi, dintre care unii cedează electronii lor de valență (unul sau mai mulți) celorlalți atomi care îi folosesc pentru completarea păturilor lor de valență aproape saturate (complete). Ca urmare, ambele tipuri de atomi au, în final, pături electronice complet ocupate, cu deosebirea că ei devin ioni cu sarcini $\pm ne$, unde n este numărul de electroni cedați de atomul donor (cation) și deci primiți de atomul acceptor (anion). Exemple de atomi de primul tip sînt metalele, iar de al doilea tip sînt halogenii. La cristalul de NaCl atomul de Na se ionizează prin cedarea electronului său de valență atomului de Cl, formîndu-se ionul

Scanned with OKEN Scanner

de Cl^-. Se formează astfel ioni care au păturile electronice complet ocupate, stare caracteristică gazelor inerte. Prezența acestor configurații complete constituie una din proprietățile remarcabile ale cristalelor ionice.

În cristal ionii se aranjează intr-o configurație stabilă în care forțele de atracție dintre sarcinile pozitive și negative depășesc pe cele care se manifestă între ionii cu sarcini de același fel. Ca și în cazul moleculelor, apariția numai a anumitor dispuneri a atomilor, din mulțimea tuturor celor posibile care determină forțe de atracție, este determinată („dictată") de principiul lui Pauli. Acest principiu cere să se populeze stările energetice mai înalte, atunci cînd învelișurile electronice ale diferiților atomi se interpătrund.

Cristalele ionice sînt rău conductoare de căldură și electricitate, deoarece ele nu au electroni liberi. Totuși, la temperaturi înalte, ionii pot căpăta o anumită mobilitate, ceea ce determină o conductibilitate electrică a cristalelor ionice. În general, cristalele ionice sînt dure, casante și au punct de topire înalt datorită forțelor electrostatice, relativ puternice, care se manifestă între ioni. Așezarea acestora se face în așa mod încît forțele de atracție dintre ionii de semn opus sînt mult mai mari decît forțele care se exercită între ionii de același semn.

După cum s-a precizat, cristalele ionice simple au configurații electronice ce corespund păturilor electronice închise ale atomilor gazului inert. De exemplu fluorura de Li are următoarea configurație a atomilor neutri:

$$\text{Li: } 1s^2\ 2s;\quad \text{F: } 1s^2\ 2s^2\ 2p^5$$

iar ionii au configurațiile:

$$\text{Li}^+\text{: } 1s^2;\qquad \text{F}^-\text{: } 1s^2\ 2s^2\ 2p^6.$$

asemănătoare cu a heliului, respectiv neonului. Întrucît atomii de gaz inert au pături complete și distribuțiile de sarcină au simetrie sferică este de așteptat ca distribuția de sarcină din jurul fiecărui ion din cristalul ionic să aibă o simetrie aproximativ sferică datorită unei oarecare distorsiuni. Acest fapt este confirmat de cercetările cu radiații X ale distribuțiilor electronice.

Deoarece energia electrostatică aduce cea mai mare contribuție la energia de legătură a unui cristal ionic (așa cum o confirmă multe rezultate experimentale) ne propunem să calculăm cît mai exact această energie, numită și energia Madelung.

Dacă se notează cu W_{ij} energia de interacțiune dintre ionii i și j, toate interacțiunile pe care le suferă ionul i vor fi date de suma

$$W_i = \sum_j W_{ij} \tag{1.1}$$

cu excepția ionilor $i = j$.

Scanned with OKEN Scanner

Scriem W_{ij} ca o sumă dintre un potențial repulsiv al unui cîmp central de forma: $me^{-r/n}$ și un potențial coulombian de forma: $\pm q^2/4\pi\varepsilon_0 r$

$$W_{ij} = me^{-r_{ij}/n} \pm q^2/4\pi\varepsilon_0 r_{ij} \tag{1.2}$$

unde m și n sînt două constante. Termenul corespunzător respingerii arată faptul că păturile electronice închise acționează ca și cum ar fi rigide, fiecare ion opunîndu-se suprapunerii distribuției sale electronice cu distribuțiile electronice ale ionilor vecini.

Dacă notăm cu R distanța pînă la primii vecini în cristal și introducem mărimile p_{ij} astfel încît: $r_{ij} \equiv p_{ij}R$ obținem:

$$W_{ij} = \begin{cases} me^{-R/n} - q^2/4\pi\varepsilon_0 R \\ \pm 1/p_{ij} \cdot q^2/4\pi\varepsilon_0 R \end{cases} \quad \text{(pentru ionii vecini apropiați).} \tag{1.3}$$

În acest mod energia totală a unui cristal compus din N molecule sau $2N$ ioni va fi dată de relația:

$$W_t = NW_{ij} = N(zme^{-R/n} - \alpha q^2/4\pi\varepsilon_0 R) \tag{1.4}$$

în care z este numărul vecinilor cei mai apropiați ai unui ion și

$$\alpha = \sum_j \pm 1/p_{ij} \quad \text{— constanta lui Madelung.} \tag{1.5}$$

În continuare ne ocupăm de calculul energiei electrostatice și a constantei Madelung, care prezintă o importanță esențială în teoria cristalelor ionice. Pentru calcularea, mai întîi, a distanței de echilibru aflăm extremul energiei totale W_t:

$$\frac{dW_t}{dR} = N\frac{dW_i}{dR} = -\frac{Nzm}{n}e^{-R/n} + \frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 R^2} = 0. \tag{1.6}$$

sau

$$W_t = -N\alpha q^2/4\pi\varepsilon_0 R_0(1 - n/R_0).$$

Folosind relațiile (1.6) și (1.4) energia totală a cristalului ionic se scrie:

$$W_t = -N\alpha q^2/4\pi\varepsilon_0 R_0(1 - n/R_0) \tag{1.7}$$

în care termenul $-N\alpha q^2/4\pi\varepsilon_0 R_0$ reprezintă energia Madelung. Deoarece termenul n/R_0 este mic ($n = 0{,}1\ R_0$) interacțiunea repulsivă scade brusc cu creșterea lui R și are o rază mică de acțiune.

O relație de definiție pentru constanta Madelung echivalentă cu (1.5) se poate da sub forma:

$$\alpha/R = \sum_j \pm 1/r_j \tag{1.8}$$

unde r este distanța de la ionul j pînă la ionul de referință. Este evident faptul că valoarea lui α depinde de care dintre distanțe este folosită pentru

Scanned with OKEN Scanner

definire: distanța R dintre primii vecini, parametrul rețelei cristaline sau o altă lungime caracteristică.

Fig. 1.3

Pentru un șir infinit de ioni (fig. 1.3), dacă se alege un ion negativ ca ion de referință, se găsește:

$$\frac{\alpha}{R} = 2\left[\frac{1}{R} - \frac{1}{2R} + \frac{1}{3R} - \frac{1}{4R} + \ldots\right] \tag{1.9}$$

sau

$$\alpha = 2\left[1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \ldots\right]. \tag{1.10}$$

Factorul 2 apare deoarece există doi ioni, de o parte și de alta a ionului de referință, la aceeași distanță R. Întrucît se știe că:

$$\log(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \ldots$$

pentru șirul unidimensional de ioni se găsește valoarea constantei Madelung:

$$\alpha = 2\log 2, \tag{1.11}$$

Unele din caracteristicile cristalelor halogenurilor alcaline sînt date în tabelul 1.2 din care se poate constata că valorile calculate pentru energia de coeziune sînt în foarte bună concordanță cu valorile observate.

Tabelul 1.2

	Distanța pînă la primii vecini R_0, în Å	Modulul de compresibilitate B, în 10^{11} dyn/cm²	Parametrul energiei de respingere în 10^{-8} erg	Parametrul razei de respingere, în Å	Energia de coeziune cu ioni liberi, în kcal/mol.	
					Experimental	Calculat
LiF	2,014	6,71	0,296	0,291	−242,3(−246,8)	−242,2
LiCl	2,570	2,98	0,490	0,330	−198,9(−201,8)	−192,9
LiBr	2,751	2,38	0,591	0,340	−189,8	−181,0
LiI	3,000	(1,71)	0,599	0,366	−177,7	−166,1
NaF	2,317	4,65	0,641	0,290	−214,4(−217,9)	−215,2
NaCl	2,820	2,40	1,05	0,321	−182,6(−185,3)	−178,6
NaBr	2,989	1,99	1,33	0,328	−173,6(−174,3)	−169,2
NaI	3,237	1,51	1,58	0,345	−163,2(−162,3)	−156,6
KF	2,674	3,05	1,31	0,298	−189,8(−194,5)	−189,1
KCl	3,147	1,74	2,05	0,326	−165,8(−169,5)	−161,6
KBr	3,298	1,48	2,30	0,336	−158,5(−159,3)	−154,5
KI	3,533	1,17	2,85	0,348	−149,9(−151,1)	−144,5
RbF	2,815	2,62	1,78	0,301	−181,4	−180,4
RbCl	3,291	1,56	3,19	0,323	−159,3	−155,4
RbBr	3,445	1,30	3,03	0,338	−152,6	−148,3
RbI	3,671	1,06	3,99	0,348	−144,9	−139,6

Scanned with OKEN Scanner

1.2.3. LEGĂTURA COVALENTĂ

Legătura covalentă este mai obișnuită și se realizează prin electroni colectivizați între doi atomi, din care cauză legătura este foarte puternică. De exemplu, în diamant atomii de carbon au legături covalente în toate cele patru direcții, energia de coeziune corespunzătoare legăturii fiind de 7,3 eV față de atomii neutri separați. Această valoare a energiei este comparabilă cu cea corespunzătoare cristalelor ionice, deși legătura covalentă acționează între atomii neutri. Din această cauză cristalul de diamant este foarte dur. Există, de asemenea, legătură covalentă între oxigen și siliciu în cristalul de cuarț, dar această legătură este parțial covalentă; neexistînd o colectivizare a electronilor, iar atomii fiind parțial încărcați, cristalul va fi mai mult ionic. Aceasta dovedește că, de fapt, natura nu este chiar așa de simplă cum încercăm noi să o facem; din contră, există toate gradațiile posibile între legătura ionică și cea covalentă. Legătura covalentă are pronunțate proprietăți direcționale ca, de exemplu, la carbon, siliciu și germaniu a căror structură este asemănătoare cu a diamantului, cu atomi care formează cu cîte patru din vecinii apropiați tetraedre, chiar dacă un asemenea aranjament dă o slabă umplere a spațiului.

În general, legătura covalentă este formată din doi electroni, cite unul de la fiecare dintre cei doi atomi între care legătura se realizează. Acești electroni tind să se localizeze în regiunea dintre cei doi atomi. Cei doi electroni participanți la legătura covalentă au spinii antiparaleli.

Metoda care consideră că ambii electroni de legătură aparțin în același timp la ambii atomi se numește *metoda orbitalilor moleculari*. Aplicarea acestei metode pentru determinarea configurației electronice a moleculelor complexe a necesitat introducerea *principiului suprapunerii maximale* conform căruia energia orbitelor moleculare este cea mai mică atunci cînd suprapunerea orbitelor atomilor respectivi este maximă posibilă. Funcțiile de undă moleculare formate din combinații liniare a două funcții atomice s sau p au o simetrie axială, adică densitatea electronilor de valență este maximă pe axa moleculei. Prin interacțiunea a doi electroni p_y sau p_z se obține o altă formă a distribuției densității electronice. Orbitele acestor electroni în atomi au formă de haltere și deci combinația liniară:

$$\Psi_A(p_z) + \Psi_B(p_z) \qquad (1.12)$$

va asigura moleculei o stabilitate mai mare deoarece ea conduce la concentrarea densității electronice. În această situație distribuția densității electronice se caracterizează prin două zone alungite paralele cu axa moleculei și deci *funcția de undă* nu va mai avea centru de simetrie.

Scanned with OKEN Scanner

între cele două zone prin axa moleculei și axa Oz va trece o *funcție de undă plană nodală.*

Legăturile covalente la care densitatea electronică se concentrează de-a lungul axei moleculei se numesc *legături* σ, iar cele pentru care densitatea electronică se concentrează într-un plan perpendicular se numesc *legături* π. Atunci cînd atomii interacționează se formează mai întîi legături σ cu o suprapunere mai mare a funcțiilor de undă și apoi se formează și una sau două legături π, funcție de numărul electronilor de valență. Se formează astfel așa numitele *legături multiple.*

Legături de tipul sp_z se realizează între electronii de valență de pe orbite diferite și face posibilă neechivalența legăturilor. Folosind principiul suprapunerii maximale se poate determina stabilitatea legăturilor prin valoarea maximă a unghiului dintre părțile funcției de undă. Dacă se alege stabilitatea legăturii s drept unitate atunci stabilitatea legăturii p va fi $\sqrt{3}$, adică mai mare decît a legăturii σ. În cazul legăturii sp_z conform principiului suprapunerii se obțin două noi funcții de undă:

$$\Psi_1 = a_1 s + b_1 p_z$$
$$\Psi_2 = a_2 s + b_2 p_z \qquad (1.13)$$

unde coeficienții a_i, b_i se determină din condiția de normare a funcțiilor de undă

$$\int |\Psi_i|^2 \, dV = 1 \qquad (1.14)$$

condiția de ortogonalitate

$$\iint \Psi_i \Psi_k \, dV = 0 \qquad (1.15)$$

și condiția de echivalență a funcțiilor de undă Ψ_i, Ψ_k.

Aceste funcții de undă care se formează din combinația liniară a funcțiilor de undă de tipuri diferite și care satisfac condiția de echivalență, se numesc *funcții electronice hibride.*

Calculele dau pentru funcțiile de undă expresiile:

$$\Psi_1 = 1/\sqrt{2}\, s + 1/\sqrt{2} p_z = 1/\sqrt{2} + \sqrt{3/2} \cos\theta$$
$$\Psi_2 = 1/\sqrt{2} s - 1/\sqrt{2} p_z = 1/\sqrt{2} - \sqrt{3/2} \cos\theta \qquad (1.16)$$

din care se observă că funcțiile de undă hibride dau aceeași distribuție a densității electronice în direcția axei Oz, dar în sensuri contrare.

Stabilitatea aceesti legături va fi:

$$\Psi_{1\,max} = \Psi_{2\,max} = 1 + \sqrt{3}/\sqrt{2} = 1{,}932 \qquad (1.17)$$

deci mai mare decît stabilitatea pe care o are numai legătura s sau p.

Scanned with OKEN Scanner

Legăturile de tip sp^2 se realizează între electroni s, p_x și p_y și au funcțiile de undă hibride calculate ca mai sus, date de relațiile

$$\Psi_1 = 1/\sqrt{3}s + \sqrt{2/3}p_x = 1/\sqrt{3} + \sqrt{2}\cos\theta$$

$$\Psi_2 = 1/\sqrt{3}s - 1/\sqrt{6}p_x + 1/\sqrt{2}p_y = 1/\sqrt{3} - 1/\sqrt{2}\cos\theta + \sqrt{3/2}\sin\theta$$

$$\Psi_3 = 1/\sqrt{3}s - 1/\sqrt{6}p_x - 1/\sqrt{2}p_y = 1/\sqrt{3} - 1/\sqrt{2}\,\text{cso}\,\theta - \sqrt{3/2}\sin\theta \quad (1.18)$$

din care se constată că funcția hibridă Ψ_2 va avea valoarea maximă în direcția pentru care $\theta = 120°$ față de axa Ox, iar Ψ_3 în direcția pentru care $\theta = 240°$. Deci cele trei legături hibride sp^2 sînt distribuite regulat într-un plan sub unghiuri de valență de 120°. Valențele sînt direcționale spre vîrfurile unui triunghi echilateral în centrul căruia se găsește atomul considerat.

Stabilitatea celor trei legături direcționale va fi:

$$\Psi_{1\,max} = \Psi_{2\,max} = \Psi_{3\,max} = 1/\sqrt{3} + \sqrt{2} = 1{,}991 \quad (1.19)$$

deci mai mare decît stabilitatea legăturilor sp.

Deoarece în stările s și p nu se pot găsi mai mult de patru electroni de valență ei vor forma legături de tipul sp^3 cu funcții de undă hibride de forma:

$$\Psi_i = a_i s + b_i p_x + C_i p_y + d_i p_z, \quad i = 1, 2, 3, 4. \quad (1.20)$$

În cazul atomului de carbon care are configurația electronică:

$$_6C : 1s^2\,2s^2\,p^2 \quad (1.21)$$

cei doi electroni ai păturii K nu participă la legătura covalentă, iar ceilalți patru se găsesc în stările $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Deoarece energia stărilor $2s$ și $2p$ la carbon este aproximativ aceeași, funcțiile de undă hibride se formează prin combinațiile liniare ale funcțiilor $2s$ și $2p$ și sînt de forma:

$$\Psi_j a_j \Psi = (2s) + b_j\Psi(2p_x) + c_j\Psi(2p_y) + d_j\Psi(2p_z) \quad (1.22)$$

Dacă se exprimă cosinușii directori ai unei direcții din spațiu sub forma:

$$r_i = (l_i, m_i, n_i) \quad (1.23)$$

și dacă direcțiile r_1, r_2, r_3 și r_4 sînt echivalente, atunci ele reprezintă în spațiu un tetraedru regulat cu unghiuri de 109°28'.

Deci funcțiile de undă hibride de tipul sp^3 descriu legături covalente direcționate în spațiu, de formă tetraedrică, avînd stabilitatea egală cu 2, adică mai mare decît a tuturor tipurilor de legături descrise mai sus. Într-o asemenea dispunere spațială fiecare atom se poate lega cu patru din cei mai apropiați atomi vecini (fig. 1.4).

Scanned with OKEN Scanner

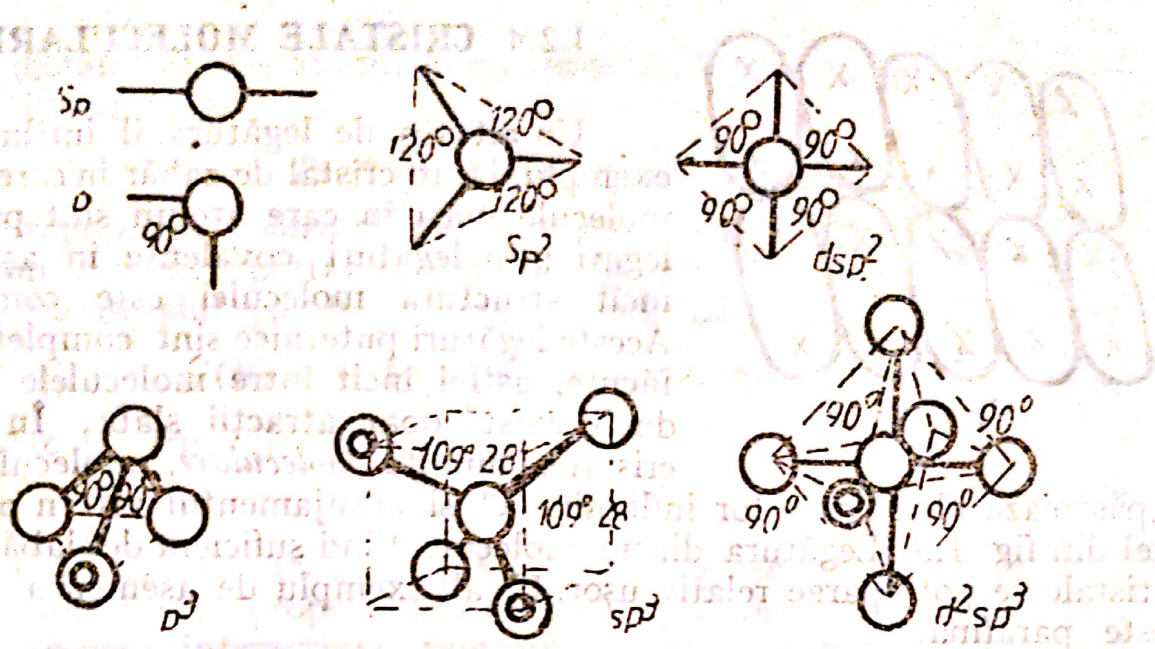


Fig. 1.4

Numărul atomilor vecini cei mai apropiaţi ai unui atom dat determină *cifra de coordinaţie covalentă* k, ce va avea, pentru diversele legături, valorile:

— pentru legătura sp $k = 2$
— pentru legătura sp^2 $k = 3$
— pentru legătura sp^3 $k = 4$.

Se poate spune deci că hibridarea funcţiilor de undă asigură legături de valenţă direcţionate în spaţiu cu o simetrie configuraţională.

În tabelul 1.3 sînt prezentate tipurile de legături covalente simple şi hibride, orbitalii care formează legăturile, cifrele de coordinaţie, configuraţia şi unele exemple de combinaţii.

Tabelul 1.3.

Orbitalii	Cifra de coordinaţie	Stabilitatea legăturii	Configuraţia	Exemple
s	1	1,000	—	Molecula H_2
p	1	1,432	—	Molecula Cl_2
p^2	2	1,732	Diagonala la 90°	Cristale de Se cenuşiu
sp	2	1,932	Diagonală liniară	$ZnCl_2$, $HgCl_2$
p^3	3	—	Piramidă triunghiulară	Cristal Sb (nestabil)
sp^2	3	1,991	Triunghiulară plană	B în BF_3 şi BCl_3
sp^3	4	2,0	Tetraedrică	Molecula CH_4 Cristale de diamant (C, Si, Ge).
	4	2,236	Tetraedrică	
d^2s	4	2,694	Tetragonală plană	Pt în PtS
dsp^2	6	2,923	Octaedrică	Ionii complecşi $(Fe(CN)_6)^{-3}$; $(PtCl_6)^{-2}$
d^2sp^3				

Scanned with OKEN Scanner

1.2.4. CRISTALE MOLECULARE

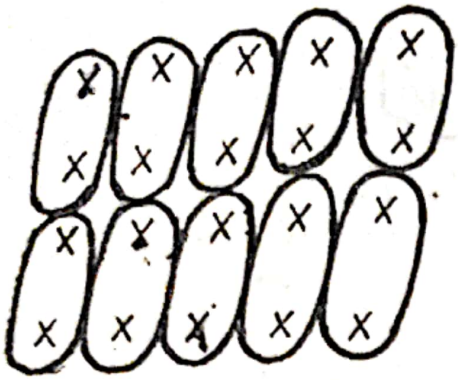


Fig. 1.5

Un alt tip de legătură îl întilnim, de exemplu, la un cristal de zahăr în care există molecule mari în care atomii sînt puternic legați prin legături covalente în așa mod încît structura moleculei este compactă. Aceste legături puternice sînt complet satisfăcute, astfel încît între moleculele individuale există doar atracții slabe. În aceste cristale, numite *moleculare*, moleculele își „păstrează identitatea lor individuală" și aranjamentul intern poate fi cel din fig. 1.5. Legătura dintre molecule fiind suficient de slabă aceste cristale se pot sparge relativ ușor. Un alt exemplu de asemenea cristal este parafina.

Un exemplu extrem de cristale moleculare îl constituie cristalele gazelor inerte care sînt izolatori transparenți, cu legături slabe și cu temperaturi de topire coborîte. La aceste cristale, distribuția electronică nu poate fi perturbată sensibil față de distribuția electronică din atomii liberi deoarece energia de coeziune este foarte mică în raport cu energia de ionizare, după cum se poate vedea din tabelul 1.4. În aceste condiții partea principală a energei necesare deformării distribuției de sarcină a atomului revine interacțiunii Van der Waals.

Tabelul 1.4.

Elementul	Distanța pînă la primii vecini, în Å	Energia experimentală de coeziune în		Punctul de topire K	Potențialul de ionizare a atomului liber, eV
		kJ/mol	eV/atom		
He (lichid la presiune nulă)					24,58
Ne	3,13	1,88	0,02	24	21,56
Ar	3,76	7,74	0,080	84	15,76
Kr	4,01	11,2	0,116	117	14,00
Xe	4,35	16,0	0,17	161	12,13

Sînt considerate interacțiuni de tip Van der Waals acele interacțiuni dintre doi sau mai mulți atomi între care distanțele sînt suficient de mari pentru a putea neglija suprapunerea funcțiilor lor de undă. În cazul gazelor inerte datorită mișcării electronilor în jurul nucleului, în fiecare moment, există un *moment electric dipolar instantaneu* de mărime p_1 pentru un atom, moment care va produce în centrul celui de al doilea atom un cîmp electric:

$$E = 2p_1/4\pi\varepsilon_0 R^3 \qquad (1.24)$$

Scanned with OKEN Scanner

R fiind distanța dintre atomi. Acest cîmp electric va induce un moment dipolar instantaneu:

$$p_2 = \beta E = 2\beta\beta_1/4\pi\varepsilon_0 R^3 \tag{1.25}$$

unde β reprezintă *polarizabilitatea electronică* care se definește drept momentul dipolar raportat la unitatea de cîmp electric. Deoarece momentele induse sînt paralele, energia potențială va fi dată de relația:

$$U(R) = -2p_1p_2/R^3 = -4\beta p_1^2/4\pi\varepsilon_0 R^3 \tag{1.26}$$

care poate fi scrisă și sub forma

$$U(R) = -C/R^6 \tag{1.27}$$

care arată că interacțiunea de tip Van der Waals dintre atomi este atractivă și scade invers proporțional cu puterea a șasea a distanței dintre atomi. Această interacțiune reprezintă partea principală (atractivă) în cristalele gazelor inerte și în cristalele multor molecule organice.

Dacă se consideră pentru constanta C valoarea de $\sim 10^{-77}$ J · m^6, pentru distanța interatomică de 2,55 Å pe care o întîlnim la Cu metalic, interacțiunea Van der Waals dintre mizurile ionice de Cu^+ este de $\sim 2 \cdot 10^{-20}$ J, ceea ce arată că datorită dependenței de R^{-6} această interacțiune crește rapid pentru distanțe mici.

În afara interacțiunii atractive Van der Waals, în cristalele moleculare se manifestă și interacțiuni repulsive ca urmare a suprapunerii distribuțiilor electronice a doi atomi apropiați. În fig. 1.6 sînt reprezen-

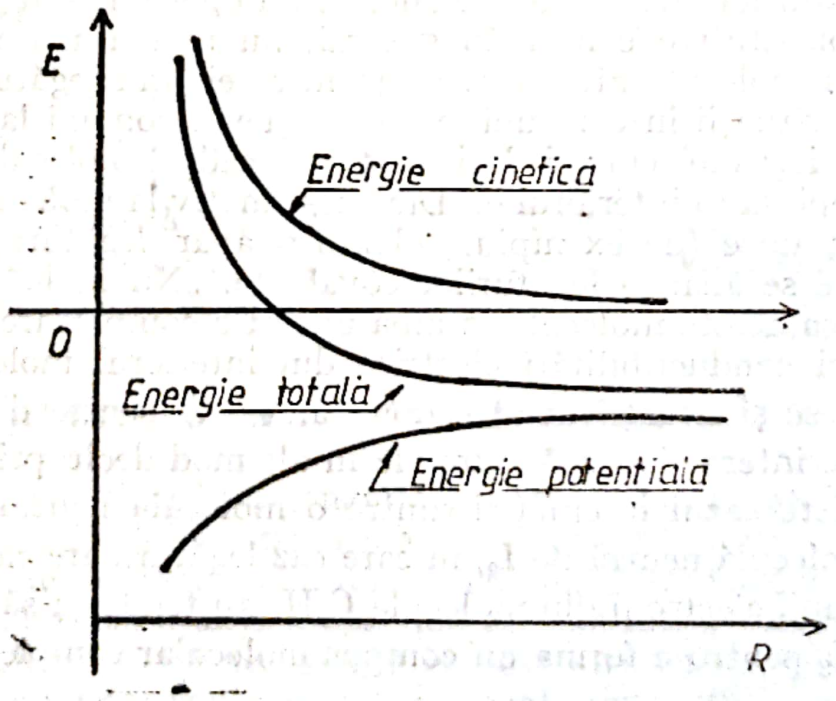


Fig. 1.6

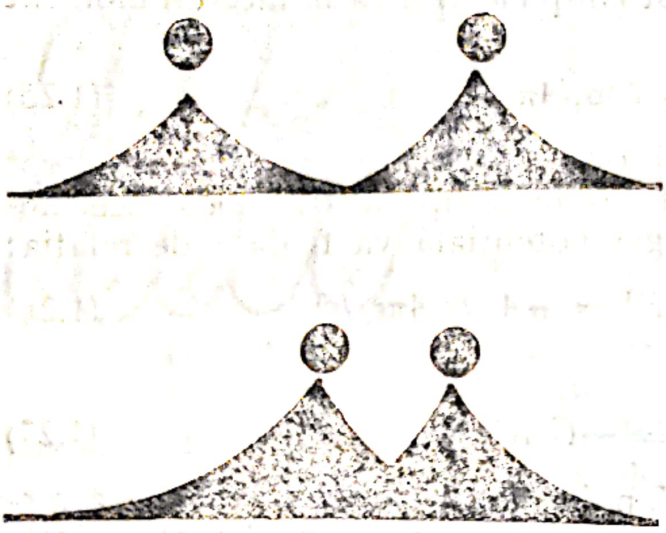


Fig. 1.7

tate energia cinetică, potențială și totală ale unui atom de hidrogen considerat închis într-un recipient sferic rigid, iar în fig. 1.7 sînt reprezentate distribuțiile de sarcină electronică a doi atomi, distribuții care se suprapun pe măsură ce atomii se apropie. Se constată că o dată cu suprapunerea distribuțiilor de sarcină energia sistemului își schimbă caracterul, la distanțe mici devenind repulsivă. La atomii gazelor inerte, ai căror atomi au pături electronice complete, energia de suprapunere poate fi repulsivă pentru toate distanțele cuprinse între 0,5 ÷ 6 Å, în principal datorită principiului de excluziune al lui Pauli. Acest principiu împiedică ocuparea multiplă a stărilor cuantice și distribuțiile electronice ale atomilor cu pături apropiate se pot suprapune numai dacă electronii ocupă parțial stările energetice superioare ale atomilor. În acest mod suprapunerea stărilor energetice mărește energia totală a sistemului și dă o contribuție repulsivă la interacțiune.

La cristalele organice întîlnim situații foarte complexe legate de formarea legăturilor. La aceste cristale, care în general sînt moleculare, moleculele constitutive conțin, în general, nu număr mare de atomi. Într-o aceeași moleculă atomii se leagă între ei prin legături covalente și astfel apar situații în care unii electroni devin comuni la mai mulți atomi ai aceleiași molecule și deci există, în cadrul moleculei, electroni care se pot deplasa în interiorul ei. Din acest motiv la moleculele multor combinații organice (de exemplu, coloranți) apar legături cu caracter „metalic" care se adaugă legăturilor covalente. „Nuanțele" de legături existente fac ca aceste molecule să aibă uneori o comportare „metalică" datorită bunei conductibilități electrice din interiorul moleculei.

Se întîlnesc și situații în care două molecule neutre din punct de vedere electric interacționează între ele în alt mod decît prin forțe Van der Waals. Este cazul interacției dintre o moleculă neutră de benzen (C_6H_6) și o moleculă neutră de I_2, în care caz legătura are caracter ionic în sensul că, unii electroni din molecula C_6H_6 au tendința să treacă spre molecula de I_2 pentru a forma un compus molecular complex de forma:

$$(3\%)\ C_6H_6^+\ (3\%)\ I_2^-$$

Scanned with OKEN Scanner

Acest transfer de sarcină de numai 3% face ca legătura să fie foarte slabă. Legătura astfel formată nu este una clasică ci este o legătură cu schimb de sarcină. Se întîlnesc unele molecule care au tendința de a primi sarcini negative: I_2, Br_2, $C_6Cl_4O_2$ (cloramil), $C_2(CN)_4$ (tetracianetilena) ș.a. precum altele care au tendința de a ceda sarcini negative: naftalina, pirena, pirilena și derivatele lor cu grupuri aminice (NH_2). Între aceste molecule apar întotdeauna legături cu schimb de sarcină. Asemenea legături apar și între hidrocarburile aromatice și metalele alcaline. Ca urmare a formării unor astfel de legături apar, în general, monocristale cu o conductibilitate electrică remarcabilă.

1.3. STRUCTURI CRISTALINE SIMPLE

1.3.1. STRUCTURA CLORURII DE SODIU

Una din structurile cristaline simple de interes general o întîlnim la NaCl. Rețeaua Bravais a cristalului este de tip c.f.c. cu baza formată dintr-un atom de Na și un atom de Cl situați la o distanță egală cu jumătate din diagonala parțială a cubului elementar. În fiecare cub elementar există patru unități de NaCl, în care fiecare atom are vecini șase atomi de tip opus. Printre cristalele reprezentative care au un aranjament de tip NaCl amintim: LiH, KCl, PbS etc.

1.3.2. STRUCTURA CLORURII DE CESIU

Rețeaua spațială a CsCl este cubică simplă în care fiecare atom se află în centrul unui cub format din atomi de tip opus. Baza rețelei este formată dintr-un ion de Cs și un ion de Cl. În celula elementară a CsCl există o singură moleculă cu atomii plasați în poziția de c.v.c. Cristalele care au un aranjament de tip CsCl sînt: TlBr, TlI, NH_4Cl, RbCl etc.

1.3.3. STRUCTURA HEXAGONALĂ COMPACTĂ

Originea structurii hexagonale compacte poate fi înțeleasă dacă se au în vedere modurile de aranjare a unor sfere echivalente într-o structură regulată, astfel încît volumul interstițial să fie minim. Există două asemenea moduri de aranjare care fac ca fracțiunea din volumul total ocupată de sfere să fie aceeași: 0,74, dar structurile obținute să fie diferite: cub cu fețe centrate și hexagonal compactă.

Scanned with OKEN Scanner

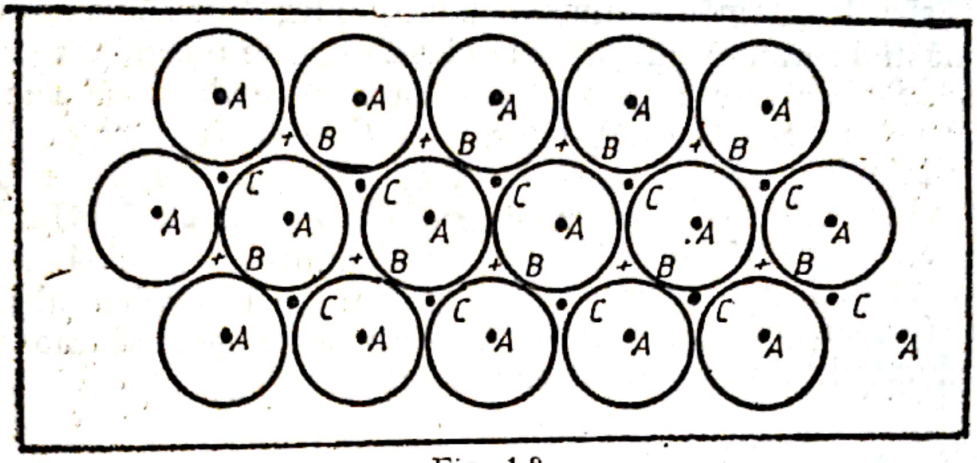


Fig. 1.8

Fie (fig. 1.8) un strat compact de sfere care au centrele în punctele notate cu (*A*). Al doilea strat identic de sfere poate fi plasat deasupra acestora, cu centrele în pozițiile notate cu (+*B*) (sau ceea ce este echivalent în punctele notate cu (. *C*). Cînd se distribuie al doilea strat deasupra punctelor *B*, atunci pentru stratul al treilea există două alegeri neechivalente: deasupra punctelor *A* sau deasupra punctelor *C*. Dacă el este așezat deasupra punctelor *A* succesiunea sferelor va fi *ABABABAB* ... iar structura obținută va fi hexagonală compactă (fig. 1.9). Cînd al treilea strat este așezat deasupra punctelor *C* atunci succesiunea sferelor este *ABCABCABC*... și structura obținută este de tip *c.f.c.* Celula elementară a structurii *hc* este o celulă primitivă hexagonală cu o bază formată din doi atomi. Raportul *c/a* pentru structura *hc* a sferelor este: $(8/3)^{1/2}=1{,}633$, dar prin convenție se consideră că aparțin acestei structuri și cristalele la care raportul *c/a* se abate de la valoarea teoretică de mai sus. Metalele, în general, la temperaturi adecvate, trec ușor de la structura de tipul *c.f.c.* la tipul *hc*. Structura de tipul *hc* o întîlnim la: He, Be, Mg, Ti, Zn, Cd, Co, Zr etc.

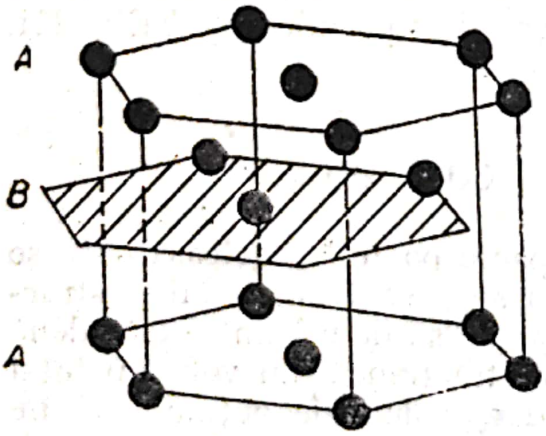


Fig. 1.9

1.3.4. STRUCTURA DE TIP DIAMANT

Diamantul are o rețea spațială de tip *c.f.c.* cu baza primitivă formată din doi atomi asociați cu fiecare nod, așa cum se vede din figura 1.10 la care cubul elementar convențional conține 8 atomi. În figură sînt redate proiecțiile atomice pe o față a cubului, valorile fracționare exprimînd înălțimile dea-

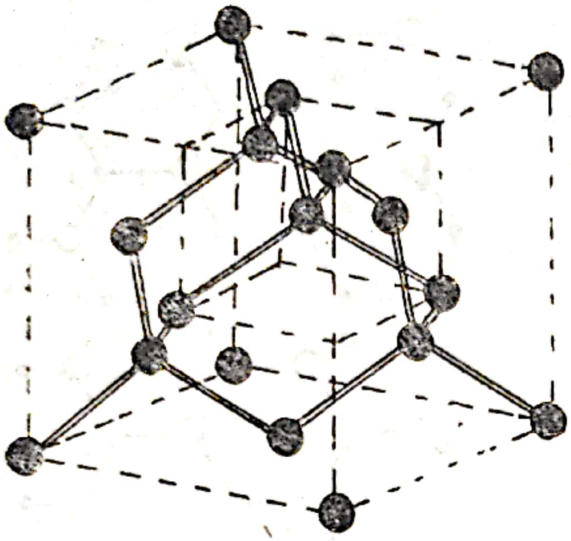


Fig. 1.10

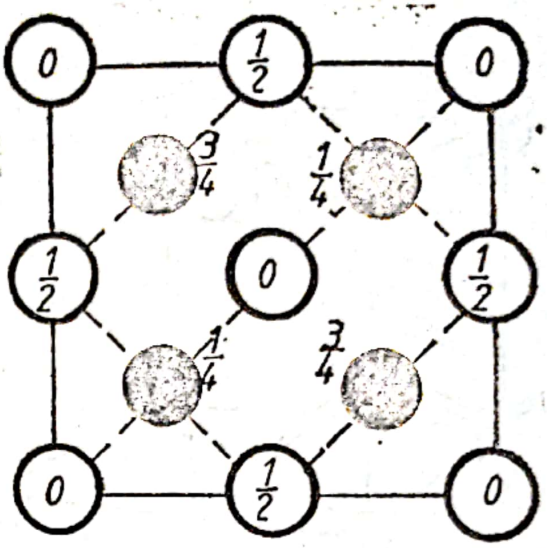


Fig. 1.11

supra bazei, exprimate în funcție de muchia cubului, luată ca unitate. Punctele *O* și 1/2 sînt plasate pe rețeaua *c.f.c.*, iar cele din 1/4 și 1/3 se găsesc pe o rețea asemănătoare deplasată de-a lungul diagonalei spațiale cu un sfert din lungimea ei. În acest caz baza este formată din cei doi atomi identici plasați în pozițiile (*O*, *O*, *O*), (1/4, 1/4, 1/4).

Rețeaua spațială a diamantului se realizează prin intermediul unor legături tetraedrice (fig. 1.11) în care fiecare atom are 4 vecini mai apropiați și 12 vecini de ordinul doi. Rețeaua diamantului este relativ „goală", proporția din volumul disponibil, care poate fi umplut cu sfere rigide, fiind de numai 0,34. Acest tip de rețea îl întîlnim la carbon, siliciu, germaniu, cositor cenușiu etc.

1.3.5. STRUCTURA DE TIP BLENDĂ (ZnS)

Dacă atomii de Zn ai sulfurii de zinc sînt plasați pe o rețea *c.f.c.*, iar atomii de S pe cealaltă rețea *c.f.c.* a diamantului, deplasată față de prima cu un sfert din diagonala spațială, se va obține structura cubică a ZnS (fig. 1.12). Celula convențională este un cub, iar rețeaua spațială este *c.f.c.* În celula elementară există deci patru molecule de ZnS, în jurul fiecărui atom fiind plasați 4 atomi de tip opus așezați la distanțe egale în vîrfurile unui tetraedru regulat. Structuri cubice de tipul blendei întîlnim la: CuF, AlSb, InSb, GaSb, GaAs, GaP, AlP, etc.

În meteoriți a fost descoperită și o formă cristalină de diamant cu structuri hexagonale care au legături covalente tetraedrice, ca și

Scanned with OKEN Scanner

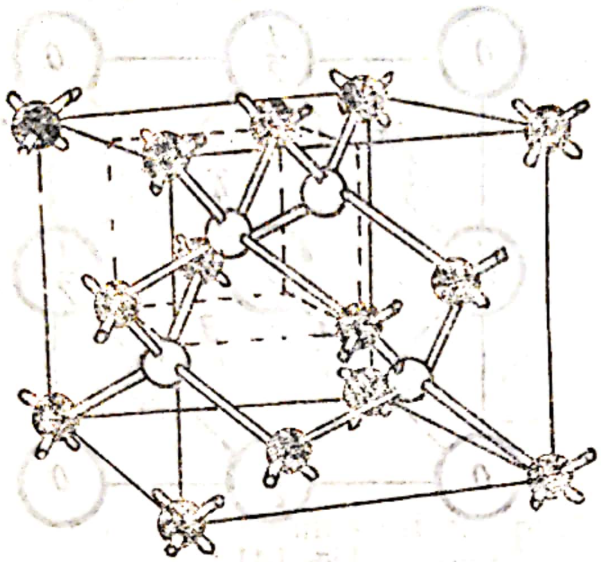


Fig. 1.12

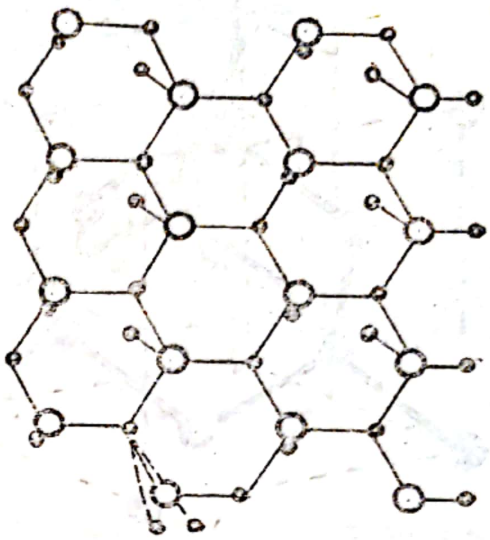


Fig. 1.13

diamantul cu structuri cubice, cele două forme cristaline avînd aceeași duritate. În mod asemănător întîlnim și la sulfura de zinc în afara structurii cubice și o structură hexagonală (fig. 1.13). La temperatura de 1300 K structura cubică a ZnS se transformă în cea hexagonală. În orientarea dată în fig. 1.13 (cu una din legăturile tetraedrice orientată în sus) atît structura cubică cît și cea hexagonală sînt formate din perechi de structuri în care se află Zn, respectiv, S. În ambele structuri perechile de plane sînt situate unul desaupra celuilalt, perechile succesive de straturi fiind deplasate orizontal pentru a păstra geometria necesară legăturii tetraedrice. Atît în structura cubică, cît și în cea hexagonală, legăturile cu vecinii cei mai apropiați sînt tetraedrice și, dacă se iau în considerație numai vecinii de ordinul întîi, nu putem spune dacă cristalul este cubic sau hexagonal. Pentru acesta este nevoie de vecinii de ordinul doi la care lungimea legăturii Zn — S nu mai este aproximativ aceeași. Cristale cu structură hexagonală de tip blendă întîlnim la: ZnSe, CdS, CdSe, ZnO, ZnTe, diamant hexagonal etc.

1.4. NOȚIUNI GENERALE DESPRE ALIAJE

1.4.1. INTRODUCERE

Metalul pur, privit la scară microscopică, este format dintr-un singur fel de cristale (diferența dintre ele constă doar în mărimea și orientarea lor) cu aceeași compoziție și aceeași rețea cristalină, deci

Scanned with OKEN Scanner

dintr-o singură fază. În cazul aliajelor, care sînt combinații chimice stabile, formate într-un interval larg de compoziție și nu numai pentru o anumită compoziție, așa cum întîlnim în cazul compușilor chimici obișnuiți, în funcție de modul cum au interacționat la cristalizare metalele topite, se poate obține o substanță conținînd un singur fel de cristale, deci cu o singură fază. Dacă se produce amestecul în mod intim, la scara atomică, metalele rămînînd dizolvate unul în celălalt, se formează în stare solidă o soluție solidă sau pot să apară două sau mai multe tipuri de cristale de natură diferită, deci se formează mai multe faze.

Cînd într-o aceeași celulă elementară se găsesc atomi de tipuri diferite, avînd loc o amestecare la scară atomică, se formează soluția solidă spre deosebire de cazul în care atomii grupîndu-se pe insule omogene submacroscopice, deci la o amestecare nu suficient de intimă, cînd aliajul este format dintr-un amestec de faze pure.

În cazul intermediar, al unui amestec de soluții solide, aliajul va fi format tot prin amestecarea unor insule, care au fiecare o structură de soluție solidă. Aceste forme diferite sub care se pot prezenta aliajele sînt stabile în diferite intervale de temperatură și concentrație și au proprietăți fizice diferite. Și aici, noțiunea de fază păstrează înțeles ca în chimia fizică, adică reprezintă o parte omogenă a unui sistem, mărginită de o altă parte (fază) a sistemului printr-o suprafață de separație, trecerea de la o stare la alta fiind însoțită de modificarea în trepte a compoziției chimice și a structurii. Ca urmare, un lichid omogen constituie un sistem monofazic, pe cînd amestecul mecanic a două tipuri de cristale este un sistem bifazic întrucît fiecare cristal se deosebește de celălalt, fie prin compoziție, fie prin structură, fiind limitate unul față de celălalt prin suprafețe de separație.

Prin componenți înțelegem metalele care alcătuiesc aliaje, iar totalitatea aliajelor posibile formate de către componenți alcătuiesc un sistem de aliaje. Foarte rar găsim componenții în aliaje sub forma lor elementară, în mod obișnuit prezentîndu-se sub formă de soluții solide, compuși intermetalici și alte faze.

În general, metalele formează o serie continuă de soluții solide deoarece nu prezintă o solubilitate totală în stare solidă, formînd soluții solide limitate sau terminale, care cuprind un interval de concentrații din vecinătatea componenților. Prin *faze intermediare*, înțelegem în mod obișnuit, oricare alte faze prezente în soluție. În cazul unei solubilități restrînse spunem că se obțin *compuși intermetalici*.

Cea mai generală clasificare a soluțiilor solide cuprinde două tipuri:

a) *soluții solide interspațiale*, în care caz atomii de un tip se află în interstițiile rețelei atomilor de celălalt tip;

Scanned with OKEN Scanner

b) *soluții solide de substituție*, în care caz atomii de orice tip se află numai în nodurile unei rețele unice.

Pentru formarea unei rețele de substituție este necesar ca rețelele componentelor să nu fie prea diferite pentru a se putea transforma într-o rețea comună, după răcirea topiturii. Este de asemenea necesar ca dimensiunile atomilor să fie de același ordin de mărime, din care, cauză: Cu și Zn, Ag și Au, Cu și Au etc. pot forma asemenea soluții.

În cazul soluțiilor interstițiale dinpotrivă, atomii din interstiții trebuie să fie mult mai mici decît cei din noduri pentru că altfel nu pot încăpea în ele. De exemplu, aliajele Fe—C la care atomii de carbon sînt mult mai mici decît cei de Fe.

Metalele avînd o structură policristalină înseamnă că ea poate fi constituită fie din grăunți fără o orientare preferențială, fie din grăunți avînd o orientare perfectă. Evident că proprietățile corpului policristalin sînt identice în orice direcție atunci cînd grăunții edificiului policristalin sînt neorientați, deși în fiecare monocristal aceste proprietăți variază în funcție de direcție. Această proprietate a policristalului numită *cvasiizotropie* se datorește orientării arbitrare a fiecărui cristal, deci existenței în orice direcție a conglomeratului policristalin a unui număr definit de cristale (anizotrope) orientate diferit.

În cazul în care există o orientare preferențială a grăunților cristalini se obține așa numita *textură de laminare*, la care cvasiizotropia este redusă obținîndu-se o diferențiere a proprietăților mecanice pe direcția laminării (la rece) față de cele de pe direcția transversală sensului de laminare.

Procesul de formare a cristalelor din metal topit se numește *cristalizare primară*, iar momentul apariției acestor cristale (temperatura de formare) se determină din curbele de răcire, care reprezintă variația temperaturii în funcție de timp (fig. 1.14). Obținerea curbelor de răcire este posibilă studiind condițiile energetice ale procesului de cristalizare.

După cum se știe, starea energetică a unui sistem compus dintr-un număr foarte mare de particule (atomi, molecule) aflate în mișcare termică este caracterizată de potențialul termodinamic F, numit energie liberă:

$$F = U - TS. \tag{1.28}$$

Dacă se modifică condițiile exterioare, de exemplu temperatura, se va modifica și energia liberă, după o funcție complexă, diferită pentru starea lichidă și cea cristalină. În figura 1.15 este reprezentată variația energiei libere a stării lichide și a stării solide în funcție de temperatură.

În starea lichidă, datorită așezării reciproce dezordonată a atomilor, energia liberă este mai mare decît în starea cristalină, adică

Scanned with OKEN Scanner

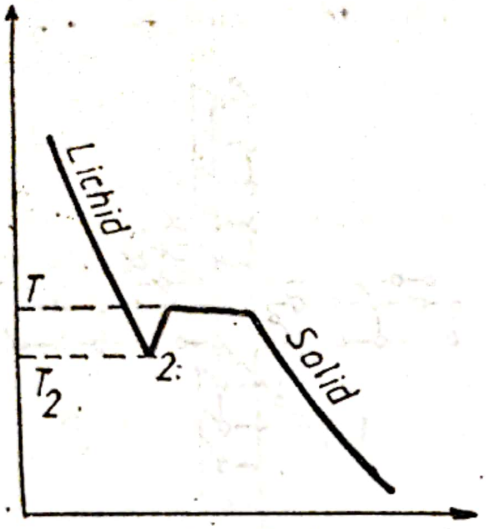


Fig. 1.14

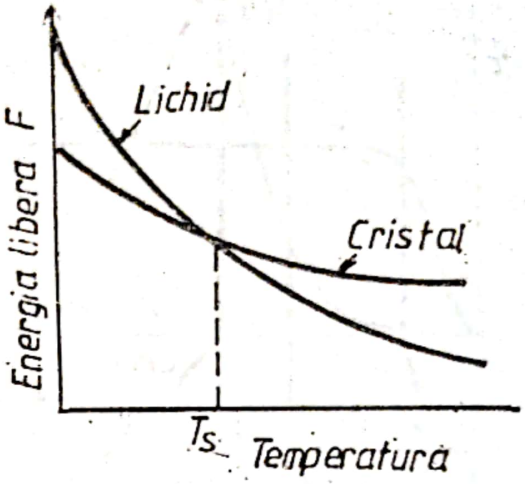


Fig. 1.15

$U_l > U_s$. Din figură constatăm că, pentru temperaturi mai mari decît T_s, substanța în stare lichidă va avea o energie liberă mai mică decît la temperaturi mai mici decît T_s, cînd substanța se află în stare solidă. Deci la o temperatură egală cu T_s, numită temperatură de echilibru a cristalizării, energiile libere ale stărilor lichidă și solidă sînt egale, adică metalul se află în echilibru în ambele stări.

Totuși, chiar dacă răcim lichidul pînă la temperatura T_s, nu poate avea loc procesul de cristalizare deoarece la această temperatură $F = F_{cristal}$, deci este necesar ca lichidul să se răcească mai jos de T_s. Fenomenul de răcire a lichidului la o temperatură inferioară celei de cristalizare se numește *subrăcire*. Fenomenul invers poartă denumirea de *supraîncălzire*. Din analiza curbei de răcire din figura 1.14 constatăm că sub temperatura de solidificare, datorită fenomenului de subrăcire, metalul se află încă în stare lichidă, primele cristale apărînd la o altă temperatură: T_2. Din acest moment, în urma degajării căldurii de cristalizare, temperatura crește pînă la temperatura de solidificare T, care va rămîne constantă în tot timpul solidificării.

Impuritățile sau chiar grupurile minuscule de atomi (rețele spațiale) existente în metalul lichid constituie *germeni* sau *centri de cristalizare*, care sînt cu atît mai numeroși cu cît subrăcirea este mai mare.

Fenomenul de subrăcire este cel care determină și valoarea vitezei de cristalizare și anume cu cît *gradul de subrăcire* (diferența dintre temperaturile teoretice și cele efective de cristalizare) este mai mare cu atît va fi mai mare și viteza de cristalizare pînă la atingerea unei valori maxime peste care, deși subrăcirea crește, valorile vitezei de cristalizare tind rapid către zero. În practică fiind dificil să se determine gradul de subrăcire, se consideră variația vitezei (proporțională cu

Scanned with OKEN Scanner

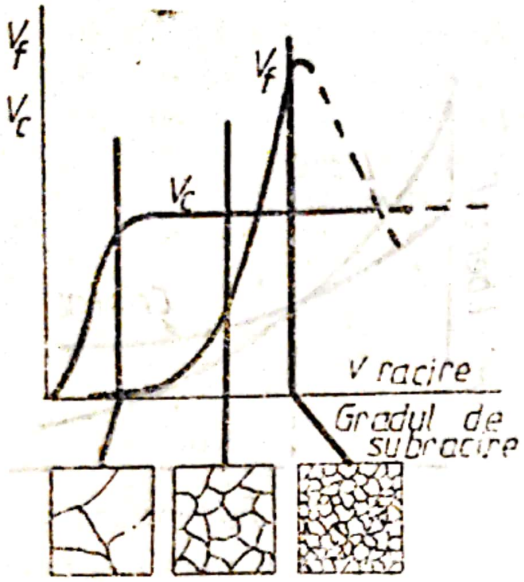


Fig. 1.16

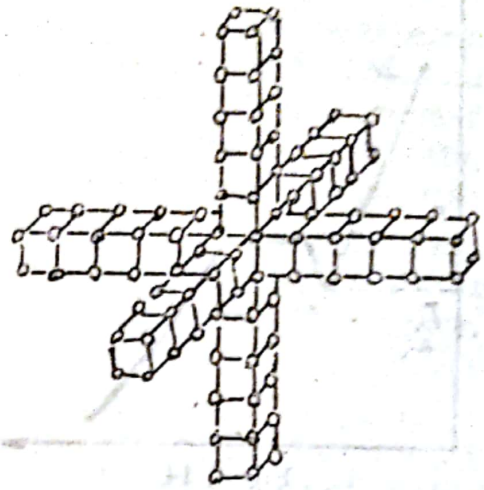


Fig. 1.17

gradul de subrăcire) cu viteza de formare a germenilor v_f și cu viteza de creștere a centrelor de cristalizare v_c. În această situație forma, mărimea și numărul grăunților formați la solidificare sînt determinate de relația dintre v_f și v_c în funcție de viteza de răcire (fig. 1.16).

Pentru valori mici ale vitezei de răcire și în cazul $v_c > v_f$ vor exista foarte puține centre de cristalizare, însă grăunții formați se vor dezvolta foarte mult, obținîndu-se cristale foarte puține și mari, formate arborescent dînd naștere structurii dendritice. Dacă viteza de răcire este mai mare, iar $v_f > v_c$, deci nu se poate dezvolta un număr mare de germeni, se obține o structură poliedrică fină conținînd cristale multe și mici. În figura 1.16 sînt reprezentate structurile obținute la viteze de răcire mici, medii și mari. În condițiile date ale solidificării germenul (cubul elementar) se dezvoltă în direcția axelor de simetrie ale rețelei spațiale cubice (fig. 1.17). Ramurile cristalului cresc în lungime pînă întîlnesc ramurile în dezvoltare ale unui cristal vecin, cînd creșterea lor în lungime încetează, cristalizarea dezvoltîndu-se în direcția perpendiculară pe direcția anterioară de creștere a axei principale de simetrie. În acest mod întreg ansamblul capătă un aspect arborescent, numit structură dendritică. Procesul de formare și de dezvoltare arătat pentru un cristal se multiplică în cazul solidificării unei mase metalice la care, în funcție de condițiile existente, vor fi mai mulți sau mai puțini germeni de cristalizare. Cum în practică viteza de răcire nu rămîne constantă în timpul solidificării metalului, ci dimpotrivă uneori suferă variații destul de importante, în cazul solidificării metalului se formează mai multe pene funcție de procedeul folosit la răcire.

Scanned with OKEN Scanner

Cercetările au stabilit că forma dendritică de creştere a cristalelor este predominantă pentru majoritatea metalelor şi aliajelor, aspectul de dendrite ramificate al cristalelor fiind rezultatul condiţiilor neegale de creştere a cristalelor care se creează în topitură, neuniformitate de creştere provocată de un şir întreg de factori.

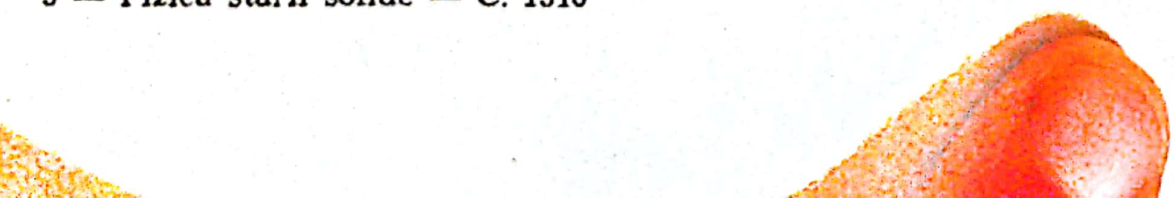
Impurităţile care pot exista în diferite proporţii în topitura lichidă au o influenţă deosebit de puternică asupra creşterii neuniforme a cristatelor, prin aceea că impurităţile, respinse de cristalul în creştere şi absorbite pe laturile lui, îl ecranează faţă de lichid şi frînează dezvoltarea acestuia. Este posibil ca influenţa impurităţilor să fie deosebit de mare în etapele iniţiale de cristalizare cînd, prin depunere pe laturile cristalelor în creştere, impurităţile favorizează o cristalizare neuniformă şi abaterea cristalului de la forma regulată. Forma cristalului o poate influenţa şi ridicarea temperaturii lîngă cristalul în creştere datorită degajării căldurii de cristalizare şi neuniformitatea gradientului de temperatură care se formează în jurul cristalului datorită efectelor termice de formare a laturilor sale. Aceste fenomene, în special în locurile de cea mai mare intensitate a degajării de căldură, încetinesc creşterea cistalelor.

În acelaşi timp însă în lichid apar, datorită fluctuaţiilor căldurii, curenţi de convecţie care favorizează eliminarea căldurii şi reînoirea stării lichidului în jurul cristalului, ducînd şi la curăţirea suprafeţei cristalului de impurităţi.

După cum s-a arătat mai sus cristalizarea nu se poate dezvolta la temperatura de echilibru dacă nu se realizează subrăcirea lichidului. Chiar în aceste condiţii procesul de cristalizare poate să se dezvolte extrem de lent deoarece nu toate cristalele apărute în faza lichidă pot fi stabile şi capabile să crească în continuare, adică să servească drept centre de cristalizare.

În anul 1878, Gibbs a arătat că germenele oricărei faze noi devine stabil numai după atingerea unor anumite dimensiuni, considerabile, creşterea germenului pînă la aceste dimensiuni ducînd la mărirea energiei libere, nu la micşorarea ei. În aceste condiţii fiecărei temperaturi (deci gradului de subrăcire) îi va corespunde o anumită dimensiune „critică" a germenului stabil, iar particulele mai mărunte, nestabile ale germenilor se dizolvă în lichid, iar cele mai mari cresc transformîndu-se în grăunţi cristalini. Calculele au arătat că mărimea medie a unui grăunte „critic" este de 10^{-6} cm, adică muchia cristalului este egală cu zeci de distanţe interatomice, iar numărul de atomi care intră în componenţa ei nu depăşeşte cîteva sute.

Considerînd formarea unui germene cubic cu latura a, la mărirea dimensiunilor sale, creşterea energiei libere datorită formării supra-



Scanned with OKEN Scanner

feței interfazice este proporțională cu suprafața (deci cu pătratul laturei cubului), iar micșorarea energiei libere datorită trecerii dintr-o fază în alta, proporțională cu volumul (deci cu cubul laturii) conform relației:

$$\Delta F = W_s \cdot 6a^2 - F_{sl} \cdot a^3 \tag{1.29}$$

în care ΔF este variația energiei libere, W_s — energia superficială a unității de suprafață, F_{sl} — diferența dintre valorile energiei specifice libere a lichidului și a cristalelor.

Relația (1.29) ne arată că în cazul dimensiunilor mici ale germenilor (a mic) termenul $W_s \cdot 6a^2$ este mai mare decît $F_{sl} \cdot a^3$ și deci energia liberă a sistemului se mărește la formarea cristalului, iar dacă $W_s \cdot 6a^2 < F_{sl} \cdot a^3$ atunci energia liberă scade. Pentru o anumită dimensiune a particulelor a_0, numită dimensiune critică, creșterea energiei libere atinge un maxim.

În teoria probabilităților se arată, pe baza concepțiilor apariției și creșterii cristalelor ca proces de fluctuație, că numărul centrelor de germinare care apar în unitatea de volum, pe unitatea de timp, este caracterizat de viteza de formare v_f conform relației:

$$v_f = k_1 \cdot e^{-u/kT} \cdot e^{-BW_s^3/(\Delta T)^2} \tag{1.30}$$

în care v_f este viteza de apariție a centrelor de cristalizare, U — energia de activare (energia necesară pentru ca transformarea de fază să se poată realiza), k — constanta lui Boltzmann, T — temperatura în grade Kelvin, k_1 și B — constante, W_s —energia superficială, ΔT — gradul de subrăcire.

De asemenea se poate stabili pentru viteza de creștere relația:

$$v_c = C_1 \cdot e^{-u/kT} e^{-DW_s^3/(\Delta T)^2} \tag{1.31}$$

în care C_1 și D sînt constante, celelalte mărimi fiind aceleași ca în relația (1.29).

Facem în relațiile (1.30) și (1.31) următoarele notații:

$$\begin{aligned} v_1 &= e^{-u/kT} \\ v_2 &= e^{-BW_s^3/(\Delta T)^2} \\ v_3 &= e^{-DW_s^3/(\Delta T)^2} \end{aligned} \tag{1.32}$$

și reprezentînd grafic aceste mărimi și vitezele de formare și creștere în funcție de gradul de subrăcire obținem curbele din figurile 1.18 și 1.19. Din examinarea acestor curbe constatăm că la temperaturi înalte, apropiate de temperatura de echilibru T_e și la temperaturi joase, apro-

piate de zero absolut, vitezele de germinare și de creștere sînt nule. Cauzele fizice care conduc la aceste rezultate constau în aceea că la temperaturi mici forța motrice a transformării este mare și mobilitatea este mică, iar la temperaturi mari situația este exact inversă. Temperaturile optime de formare și creștere sînt cuprinse, aproximativ, în intervalul $(1/2)\ T_e \div (3/2)T_e$.

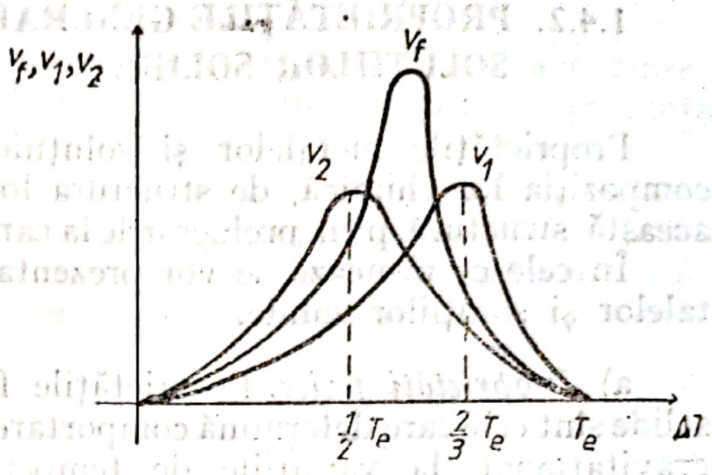


Fig. 1.18

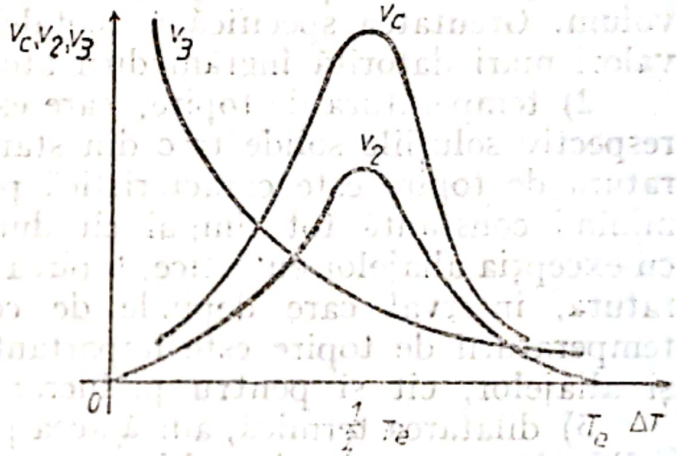


Fig. 1.19

Din cele două figuri mai constatăm că maximul curbei v_c este atins la subrăciri mai mici ($\approx (1/2)\ T_e$) decît maximul curbei v_f ($\approx (2/3)\ T_e$) de unde rezultă că, la subrăciri mici, viteza de creștere a cristalelor începe să scadă înainte de a începe să scadă numărul germenilor de cristalizare. Dimensiunile grăunților unui material metalic policristalin obținut depind de dispoziția relativă a curbelor v_c și v_f și de gradul de subrăcire ΔT. O microstructură fină alcătuită din grăunți mici și numeroși conferă materialului metalic proprietățile mecanice (rezistență mecanică, tenacitate etc.).

Finețea unei microstructuri este dată de numărul de cristale din unitatea de volum a metalului solidificat, dat de relația

$$\frac{N}{V_0} = 0{,}9\ (v_f/v_c)^{3/4}. \qquad (1.33)$$

Relația (1.33) și dispunerea relativă a curbelor v_f și v_c în funcție de ΔT, arată că solidificarea, la grade mici de subrăcire, generează o granulație mare a materialului turnat, din cauza vitezei mici de formare și a vitezei mari de creștere. Deci mărirea subrăcirii topiturii va conduce la o finisare a granulației.

Scanned with OKEN Scanner

1.4.2. PROPRIETĂȚILE GENERALE ALE METALELOR ȘI ALE SOLUȚIILOR SOLIDE

Proprietățile metalelor și soluțiilor solide sînt determinate de compoziția lor chimică, de structura lor și de modul cum se schimbă această structură prin prelucrările la care sînt supuse metalele și aliajele.

În cele ce urmează se vor prezenta unele dintre proprietățile metalelor și soluțiilor solide.

a) *Proprietăți fizice.* Proprietățile fizice ale metalelor și soluțiilor solide sînt cele care determină comportarea acestora la acțiunea cîmpului gravitațional, la variațiile de temperatură, la acțiunea cîmpurilor electrice și magnetice. Principalele proprietăți fizice sînt:

1) greutatea specifică, numeric egală cu greutatea unității de volum. Greutatea specifică a metalelor și aliajelor are, în general, valori mari datorită îngrămădirii atomilor în rețeaua cristalină;

2) temperatura de topire, care este temperatura la care metalele, respectiv soluțiile solide trec din stare solidă în stare lichidă. Temperatura de topire este caracteristică pentru fiecare metal în parte, rămînînd constantă tot timpul cît durează topirea. În cazul aliajelor, cu excepția aliajelor eutectice, topirea se face într-un interval de temperatură, interval care depinde de compoziția aliajului. Cunoașterea temperaturii de topire este importantă atît pentru folosirea metalelor și aliajelor, cît și pentru prelucrarea lor;

3) dilatarea termică, adică acea proprietate a metalelor și soluțiilor solide de a-și mări volumul la creșterea temperaturii. Cunoașterea dilatării termice a metalelor și aliajelor prezintă o foarte mare importanță pentru folosirea acestora în construcții. Dimensiunile pe care piesele metalice le vor avea la temperatura de regim (temperatura de lucru) se pot calcula cu ajutorul coeficienților de dilatare liniară, superficială sau volumică;

4) conductivitatea termică, proprietate pe care o au metalele și soluțiile solide de a transmite bine căldura. Una din principalele însușiri ale metalelor și aliajelor o constituie aceea că ele se încălzesc repede, dar se și răcesc repede. Această proprietate este foarte importantă în cazul construirii de obiecte care trebuie să absoarbă și să cedeze o mare cantitate de căldură în timp scurt, ca de exemplu: radiatoare, cazane de abur etc.;

5) conductibilitatea electrică, proprietatea pe care o au metalele și soluțiile solide de a conduce curentul electric, importantă mai ales pentru transportul energiei electrice la distanță;

6) magnetismul, proprietatea pe care o au unele metale și soluții de a se magnetiza, unele păstrînd proprietățile magnetice un timp

Scanned with OKEN Scanner

mai îndelungat, altele un timp mai scurt, demagnetizîndu-se la încetarea acțiunii cîmpului magnetizant. Această proprietate este foarte importantă pentru construirea de aparatură electrică;

7) proprietatea metalelor și soluțiilor solide de a emite radiații luminoase atunci cînd sînt încălzite la temperatură ridicată, proprietate care dă posibilitatea folosirii metalelor și aliajelor la construirea lămpilor cu incandescență și a aparaturii pentru măsurarea de la distanță a temperaturii.

b) *Proprietăți chimice.* Din punct de vedere metodologic, dintre proprietățile chimice ale metalelor și soluțiilor solide prezintă importanță modul de comportare a acestora la acțiunea diverselor medii în care obiectele metalice vor trebui să lucreze: agenți atmosferici, gaze, substanțe chimice, apa de mare etc.

În mare măsură durabilitatea pieselor metalice este determinată de rezistența la acțiunea corozivă a mediului în care lucrează.

c) *Proprietăți mecanice.* Se poate afirma că dintre diferitele și numeroasele proprietăți ale metalelor și soluțiilor solide cele mai importante sînt proprietățile mecanice, întrucît acestea determină comportarea la acțiunea unor forțe exterioare.

În general, obiectele metalice rezistă bine la acțiunea forțelor exterioare atît timp cît acestea nu depășesc o anumită mărime, care depinde de natura metalului sau a aliajului și de modul cum este aplicată forța sub acțiunea căreia obiectul nu trebuie să se deformeze. În cazul în care după suprimarea forței obiectul revine la forma și dimensiunile inițiale (deformarea se anulează) deformarea se numește elastică, iar dacă nu mai revine la forma și dimensiunile inițiale (deformarea se menține) avem de-a face cu o deformare plastică. În unele cazuri deformarea este atît de mare încît obiectul metalic se distruge. În piesele metalice folosite în instalații complicate și supuse acțiunii unor forțe exterioare complexe apar forțe interioare numite tensiuni interne care dau naștere la deformații complicate care duc la distrugerea materialului prin rupere, forfecare etc.

Principalele proprietăți mecanice ale metalelor și aliajelor sînt:

1) *rezistența*, proprietatea pe care o au materialele metalice de a se opune distrugerii și deformării la acțiunea unor forțe exterioare. Proprietățile ce caracterizează rezistența la deformații se pot separa în două grupe și anume: proprietățile de rezistență a metalului la deformații plastice mici, care se pot produce prin alunecări pe anumite plane cristalografice sau prin maclări, cînd o parte a cristalului deformat

Scanned with OKEN Scanner

ocupă o poziție simetrică reflectată față de cealaltă parte; proprietățile de rezistență la deformații plastice mari;

2) *plasticitatea*, proprietatea pe care o au materialele metalice de a reveni la forma inițială după încetarea acțiunii forței care a produs deformarea. Proprietățile elastice sînt caracterizate de următorii coeficienți:

— modul de elasticitate longitudinal:

$$E = \frac{T}{\delta} \tag{1.34}$$

unde T este tensiunea, iar δ — alungirea relativă;

— modul de elasticitate transversal:

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \tag{1.35}$$

unde τ este tensiunea tangențială, iar γ — deformația tangențială.

— coeficientul Poisson, care caracterizează relația dintre deformația transversală și deformația longitudinală:

$$R = 2G\,(1 + \mu) \tag{1.36}$$

Ca și celelalte proprietăți mecanice, proprietățile elastice depind de direcția aplicării forței pe rețeaua cristalină;

3) *duritatea* este proprietatea materialelor metalice de a se opune pătrunderii în ele a unor corpuri nedeformabile;

4) *fragilitatea*, proprietatea unor materiale de a se distruge, fără ca în prealabil să sufere deformații permanente;

5) *tenacitatea (rezilienta)* este proprietatea materialelor metalice de a rezista la solicitări dinamice, fără să se distrugă;

6) *fluajul*, proprietatea metalelor și aliajelor de a se deforma încet și continuu sub o sarcină constantă, mai ales la temperaturi ridicate (se spune că materialul curge);

7) *rezistența la oboseală*, proprietatea pe care o au materialele metalice de a rezista la acțiunea unui număr mare de sarcini variabile repetate, fără a se distruge.

d) *Proprietăți tehnologice*. Proprietățile tehnologice sînt acele proprietăți care indică modul de comportare a materialului metalic cînd este supus la prelucrare, în vederea transformării lui în obiecte. Cele mai importante proprietăți tehnologice sînt:

Scanned with OKEN Scanner

1) *fluiditatea*, proprietatea metalelor și aliajelor de a curge ușor atunci cînd sînt topite. În baza acestei proprietăți se pot obține din materiale metalice, prin turnare în forme, diferite obiecte;

2) *plasticitatea*, proprietatea pe care o au materialele metalice de a-și schimba forma sub acțiunea unor forțe exterioare și de a-și menține acea formă și după încetarea acțiunii forței exterioare. Această proprietate conferă materialelor metalice calitatea de a fi: *maleabile* — posibilitatea de a fi transformate în foi subțiri; *ductile* — posibilitatea de a se transforma în fire; *forjabile* — posibilitatea de a se obține piese prin lovire sau presare;

3) *sudabilitatea* este capacitatea unor materiale metalice de a se putea îmbina cu un alt material metalic de aceeași compoziție sau de compoziție asemănătoare, prin formarea unei legături atomice de tip metalic;

4) *prelucrabilitatea* — proprietatea pe care o au metalele de a se putea prelucra prin așchiere.

1.4.3. TIPURI DE SOLUȚII SOLIDE

Într-o formă mai generală se poate spune că aliajele sînt materiale complexe obținute pe calea difuziunii din două sau mai multe elemente și care posedă carcteristicile principale ale stării metalice. În general ele sînt amestecuri ale unui metal cu unul sau mai multe metale sau metaloizi, elementele din compoziția aliajului numindu-se componenți.

În mod obișnuit aliajele se elaborează în stare lichidă prin topirea împreună a componenților, putîndu-se lucra, însă, și în unul din următoarele moduri:

— se topește mai întîi componentul cu punctul de fuziune mai ridicat și în el se introduce componentul mai ușor fuzibil. Procedeul, deși nu este economic din punct de vedere termic, se folosește cînd al doilea component este prea oxidabil sau volatil;

— se topește și se supraîncălzește componentul mai fuzibil, iar componentul celălalt se introduce în masa topită la o temperatură sub temperatura sa de fuziune. Este procedeul cel mai utilizat din punct de vedere economic deoarece nu este necesar ca baia să atingă temperatura de topire a componentului mai greu fuzibil, întrucît acesta se va dizolva la o temperatură inferioară.

Mai există și alte procedee speciale de obținere a aliajelor cum ar fi: difuziunea în stare solidă (de exemplu: carburare directă), difuziunea gazoasă (cementare, nitrurare, etc.), prin condensare din stare gazoasă etc.

Scanned with OKEN Scanner

Sistemele de aliaje se pot clasifica, după numărul componenților, în:

— aliaje binare, cu doi componenți;
— aliaje ternare, cu trei componenți;
— aliaje polinare, cu mai mulți componenți.

Compoziția unui aliaj este dată de: concentrația atomică: $n/N \times \times 100\%$ și $(N - n)/N \cdot 100\%$ unde n și $N - n$ sînt, respectiv, numerele de atomi din componentul A și din componentul B; concentrația în greutate, ca procente de greutate, mărime care poate fi ușor transformată în concentrație atomică și invers, dacă se cunosc greutățile atomice; concentrația electronică.

Din punct de vedere al constituției fizico-chimice un sistem poate fi:

— *omogen*, dacă are aceleași caracteristici în toate părțile sale;
— *eterogen*, dacă el cuprinde părți omogene diferite, separabile prin mijloacele mecanice sau vizuale.

Constituenții omogeni ai structurii unui aliaj, care nu mai pot fi împărțiți în elemente de altă natură, nici mecanic și nici optic, ci numai chimic, se numesc *faze*. În afara constituenților, omogeni în aliaje, mai pot exista și constituenți structurali eterogeni, conglomerate, amestecuri mecanice de faze etc.

Constituenții omogeni pe care îi putem întîlni în aliaje pot fi metale pure, soluții solide sau compuși chimici. În funcție de caracteristicile atomilor elementelor de aliere și de interacțiunile care pot avea loc între acești atomi se pot ivi următoarele situații:

a) cînd atomii componenților A și B se atrag aproape la fel ca atomii A între ei sau atomii B între ei, se va forma o *soluție solidă;*

b) cînd atracția dintre atomii diferiți A și B este mai puternică decît cea dintre atomii asemănători A sau B;

— în cazul metalelor cu caracteristici electrochimice asemănătoare va rezulta o *soluție solidă ordonată;*

— în cazul metalelor diferite, la care unul este net electronegativ față de celelalte, constituentul rezultat posedă unele caracteristici de compus chimic numindu-se *compus intermetalic* sau *compus intermediar;*

— în cazul în care un element este atît de electronegativ încît se stabilește o legătură de tip ionic va rezulta un *compus chimic propriu-zis;*

c) atunci cînd atomii diferiți A și B se atrag mai puțin decît cei asemănători A sau B, componenții se separă, aglomerîndu-se, dînd naștere unui *amestec mecanic de metale pure* sau de *soluții solide.*

Scanned with OKEN Scanner

Apariția metalelor pure în structură constituie cazul teoretic cînd în stare solidă nu există solubilitate între componenți. În realitate o foarte mică cantitate din metalul B va difuza în cristalele formate de metalul A și deci întotdeauna vor exista numai soluții solide.

a) *Soluții solide pe baza unui component.* După cum s-a arătat mai sus soluțiile solide sînt amestecuri intime la scară atomică (realizate prin difuziune) în diferite proporții între componenți A și B.

Atunci cînd se găsesc în stare lichidă, majoritatea aliajelor formează o soluție lichidă omogenă. Prin trecerea în stare solidă, majoritatea aliajelor își păstrează solubilitatea, obținîndu-se cristale formate din A și B., în care nu se pot identifica componenții nici optic și nici mecanic. Compoziția acestor cristale mixte poate fi obținută pe cale chimică. Una din caracteristicile soluțiilor solide constă în aceea că ele cristalizează într-un interval de temperatură și nu la aceeași temperatură, ca în cazul metalelor pure. În general, la analiza metalografică soluțiile solide prezintă grăunți omogeni, iar la analiza cu raze X, un singur tip de rețea cristalină.

În cazul soluțiilor solide de substituție și a soluțiilor solide de interstiție, în general, atomii componentului dizolvat se așează neordonat în rețeaua dizolvantului din care cauză se vor produce, în diferite locuri, abateri de la compoziția medie a soluției, sau fluctuații, care prezintă o mare importantă pentru formarea germenilor unei noi faze din cea inițială, la transformările în stare solidă.

Pentru formarea de soluții solide nelimitate, cu solubilitate totală, este necesar să se realizeze următoarele condiții:

— ambii componenți să aibă aceeași rețea cristalină;

— diferența între razele atomice și ionice ale componenților să fie cît mai mică. De exemplu, după J. I. Kornilov, pentru solubilitate totală în fier, diferența trebuie să fie sub 8%, pentru cupru (mai fuzibil) sub 10—11%, iar pentru elementele mai fuzibile sub 17%;

— elementele să fie apropiate prin natura lor fizică, deci învecinate în tabelul periodic al elementelor.

b) *Compuși chimici.* Compușii chimici sînt caracterizați de următoarele trei proprietăți:

— atomii se găsesc într-o proporție definită exprimată prin formula $A_m \cdot B_n$;

— au o rețea cristalină proprie cu o aranjare ordonată a componenților, rețea diferită de a componentelor A și B;

— se topesc la o anumită temperatură ca și metalele pure.

Scanned with OKEN Scanner

În general, compușii chimici pot avea o rețea atomică (ionică) asemănătoare cu cea a soluțiilor, însă cu atomii dispuși într-un raport precis pe celulă sau o rețea moleculară, cînd în nodurile rețelei se găsesc moleculele de A și B în interiorul cărora atomii sînt legați, în general, covalent. Compușii chimici sînt duri, fragili, prin dispersarea lor fină în masa metalului măresc rezistența aliajului și scad în același timp proprietățile plastice.

c) *Soluții solide pe baza unui compus chimic.* Se întîlnesc cazuri în care se formează soluții solide ale unui compus chimic A_mB_n cu unul din componenții lui: A sau B sau cu un alt element C. În acest caz se menține tipul de rețea A_mB_n în care apare un surplus de atomi A sau B sau elementul C înlocuiește cîțiva atomi A sau B din rețea.

În cazul în care cei doi compuși au aceeași rețea iar diferența razelor lor atomice este mică, se vor forma soluții cu solubilitatea nelimitată ca în cazul Fe_3C și a Mn_3C. Atunci cînd într-un compus, de exemplu Fe_3C, se dizolvă un element cu raza atomică mare, cum ar fi W, atunci parametrul rețelei se mărește.

Există și cazuri în care, cu tot surplusul de atomi cu rază mare, parametrul lui A_mB_n scade, ca de exemplu în cazul aliajelor Al—Co, cu surplus de Al. Fenomenul se explică prin locurile libere din rețea din care lipsesc atomii de Co, ceea ce duce la micșorarea parametrului rețelei. Altfel spus, surplusul de Al se realizează prin lipsa Co.

d) *Soluții solide ordonate.* În anumite condiții, în soluțiile solide, în care distribuția atomilor este în general statistică, poate să aibă loc ordonarea atomilor datorită tendinței acestora de a ocupa în rețea locuri determinate. Acest proces de ordonare este un proces de difuzie și are loc prin schimbarea pozițiilor atomilor. Fenomenul poate fi complet sau incomplet și este însoțit de degajare de căldură, deci este favoriazat de răcire. În anul 1914, căutînd să explice de ce două aliaje, de aceeași compoziție și structură cristalină identică au rezistivități electrice diferite, N. S. Kurnakov, S. F. Jemciujin și M. Zasedatelov au descoperit fenomenul de ordonare a rețelei în cazul aliajelor de Cu-Au. Aceste transformări ordine-dezordine sînt însoțite și de variații importante ale susceptibilității magnetice.

Soluțiile solide ordonate sînt faze intermediare între compușii chimici și soluțiile solide, avînd un raport fix al atomilor ca și compușii chimici, dar sînt totuși soluții solide, deoarece se păstrează rețeaua cristalină a unuia dintre metale.

e) *Compuși electronici.* În cazul formării compușilor chimici din aliajele metalice apar legături metalice (ioni pozitivi și electroni liberi)

Scanned with OKEN Scanner

din care cauză aceşti compuşi chimici intermetalici, numiţi compuşi electronici, au şi unele proprietăţi ale metalelor: conductibilitate electrică (slabă), luciu metalic etc.

În general compuşii electronici se formează între metalele din grupele: Cu, Ag, Au, Co, Ni, Pd, Pt şi Be, Zn, Cd, Ac, Sn, Si şi altele şi se caracterizează printr-un anumit raport între electronii de valenţă şi numărul de atomi, fiecărui raport corespunzîndu-i o reţea cristalină proprie.

Compuşii electronici au formule de combinaţii chimice şi nu au o aşezare ordonată a atomilor. La temperaturi mari atomii sînt aşezaţi statistic, iar prin răcire la o anumită temperatură ei se ordonează.

Se întîlnesc trei categorii de compuşi electronici:

— faza β, cu raportul 3/2 şi reţea *c.f.c.*;

— faza γ, cu raportul 21/13 şi reţea cubică complexă;

— faza ε, cu raportul 7/4 şi reţea hexagonală compactă.

În realitate se formează soluţii solide pe baza acestor compuşi electronici.

f) *Faze de pătrundere*. Fazele de pătrundere sînt formate de metalele grupelor de trecere Zr, W, Fe, Mo, Mn, Ti, V etc. cu metaloizi avînd razele atomice mici: H, N, C, B, atunci cînd raportul dintre raza atomică a metaloidului şi raza atomică a metalului este mai mic decît 0,59. Fazele de pătrundere au o reţea metalică simplă în care, în goluri, pătrund atomii metaloidului, ajungîndu-se la constituenţi corespunzători formulelor: M_4X, M_2X şi MX_2.

Fazele de pătrundere sînt compuşi chimici pentru că au un anumit raport între atomi, au reţea proprie şi o aşezare ordonată. În general fazele de pătrundere au un surplus de atomi metalici, datorită lipsei de metaloid din reţea. Ele au un rol foarte important în construcţia oţelurilor, în special a celor aliate. Cînd raportul razelor atomice este mai mare de 0,59 interstiţiile nu sînt suficiente şi se formează structuri mai complicate ca în cazul cementitei: Fe_3C pentru care acest raport este 0,62.

1.5. TRANSFORMĂRI STRUCTURALE ALE METALELOR ŞI ALIAJELOR

1.5.1. TRANSFORMĂRI POLIMORFICE

Solidele pot fi cristalizate în diferite sisteme, în funcţie de condiţiile exterioare de presiune şi temperatură. De exemplu, sulful este romboedric pentru $T < 368{,}5$ K şi monoclinic pentru $T > 368{,}5$ K

Scanned with OKEN Scanner

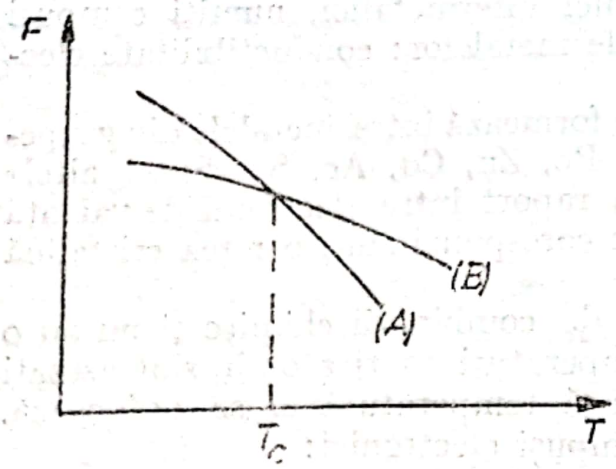


Fig. 1.20

și Sn care sub temperatura de 292 K cristalizează în rețeaua diamantului (cositor cenușiu), iar peste această temperatură are o rețea tetragonală complicată (staniul alb). De asemenea, în funcție de temperatură, cobaltul cristalizează în sisteme diferite: la 750 K cristalizează în sistemul hexagonal compact, iar la 1979 K în sistemul cubic cu fețe centrate.

Prin transformarea polimorfică se înțelege — în aceste cazuri — trecerea de la un tip de rețea la altul sau trecerea între două stări alotropice diferite. Această transformare are loc la o anumită temperatură și necesită o anumită căldură latentă, fiind de tipul transformărilor zise de ordinul I, din care mai fac parte: topirea, vaporizarea etc.

Din punct de vedere termodinamic tranziția se explică astfel: atunci cînd temperatura depășește punctul de transformare, energia liberă a fazei stabile de temperatură mai joasă depășește energia liberă a fazei stabile la temperatură mai înaltă. Din fig. 1.20 se vede că, respectînd condiția de echilibru: $F =$ minim, faza B este mai stabilă pentru $T < T_c$, iar faza A pentru $T > T_c$.

Putem efectua un calcul relativ simplu al energiei libere a unui cristal pe care îl considerăm format din $3N$ oscilatori liniari, armonici și independenți. Această aproximație este suficient de bună dacă prin oscilator înțelegem nu un atom de rețea, ci o undă staționară sau progresivă elementară. Energia liberă a întregului sistem va fi egală cu suma energiilor libere ale diferiților oscilatori. Ținînd seama că:

$$F = U - TS = -kT \ln Z \tag{1.37}$$

cu

$$Z = \sum_n e^{-Wn/kT} = e^{h\nu/2kT}/e^{h\nu/kT} - 1 \tag{1.38}$$

admițînd o frecvență mică pentru toți oscilatorii vom obține:

$$F = 3N\,[-kT \log e^{-h\nu/2kT}/e^{h\nu/kT} - 1)] = 3N\frac{h\nu}{2} + 3NkT \log (1 - e^{-h\nu/kT}) \tag{1.39}$$

Termenul $3N\frac{h\nu}{2}$ din ultima relație reprezintă energia liberă a sistemului de oscilatori la $T = 0$, cînd se confundă cu energia internă: $U = F + TS$.

Dacă pentru cele două faze (A) și (B) considerate mai sus singura deosebire constă în frecvențele oscilatorilor, atunci putem utiliza relația (1.39) pentru ambele faze înlocuind ν cu ν_A, respectiv ν_B. Dar, în această situație, faza cu frecvența mai mică ar avea energia liberă mai mică la orice temperatură, adică numai ea ar fi stabilă și nu s-ar putea produce transformarea polimorfică. Pentru a putea obține curbe $F(T)$ care să se intersecteze este necesar să luăm în considerație și alte forme de energie — în afara celei de oscilație — ca de exmplu energia mișcării electronilor. Dacă vom nota cu U_0 valoarea energiei interne la 0 K, energie care cuprinde pe lîngă termenul $3N\,h\nu/2$ și contribuția celorlalte forme de energie, formula (1.39) se scrie:

$$F = U_0 + 3NkT\log\left(1 - e^{-h\nu/kT}\right) \tag{1.40}$$

Pentru cele două faze (A) și (B) vom obține deci:

$$F_A = U_{0A} + 3NkT\log\left(1 - e^{-h\nu_A/kT}\right) \tag{1.41}$$

$$F_B = U_{0B} + 3NkT\log\left(1 - e^{-h\nu_B/kT}\right) \tag{1.42}$$

care într-o reprezentare grafică $F = f(T)$ se vor intersecta la o temperatură $T = T_c$ numai dacă relația dintre ν_A și ν_B este alta decît relația dintre U_{0A} și U_{0B}. Dacă, de exemplu, $\nu_A < \nu_B$, dar $U_{0A} > U_{0B}$, atunci la temperaturi relativ scăzute $F_A > F_B$, iar la temperaturi relativ ridicate $F_A < F_B$. Temperatura de tranziție se poate determina prin rezolvarea ecuației $F_A(T_c) = F_B(T_c)$.

Polimorfismul poate depinde uneori și de prezența impurităților în rețea sau de acțiunile mecanice exercitate asupra cristalului. Straturile metalice subțiri pot cristaliza în sisteme cristalografice diferite de cele ale eșantionului masiv corespunzător. Metalele tipice avînd configurație electronică stabilă cristalizează în structuri cristaline cu coeficient de compactitate mare (raportul dintre volumul ocupat de atomi considerați sfere rigide în contact și volumul total al rețelei). Însă se pot obține și modificări alotropice între diferitele structuri. Un exemplu de caz cu totul special îl constituie plutoniul, care prezintă șase modificații alotropice: α — Pu (monoclinică), β — Pu (complexă), γ — Pu (ortorombică cu fețe centrate) δ — Pu (*c.f.c.*), ε — Pu (*c.v.c.*), ζ — Pu (tetragonală cu volum centrat).

Metalele pure solide utilizate în practica curentă sînt corpuri policristaline, adică sînt constituite dintr-un mare număr de mici cristale

Scanned with OKEN Scanner

orientate diferit, care sînt numite cristalite. Deci metalele nu se prezintă sub forma unor cristale în sensul unor corpuri poliedrice, ele sînt totuși corpuri cristaline în sensul structurii policristaline. Această structură policristalină este cea care influențează în mod esențial proprietățile fizice și mecanice ale metalelor.

În fizică și tehnică prezintă importanță obținerea, prin diverse procedee tehnologice, a corpurilor monocristaline de dimensiuni mari.

1.5.2. ENERGIA LIBERĂ A ALIAJELOR DEZORDONATE

Fie un aliaj binar dezordonat alcătuit din N atomi de tip A și de tip B, cîte N_A, respectiv N_B, de fiecare, ocupînd în mod haotic oricare din nodurile rețelei cristaline. Fie:

$$c = \frac{N_A}{N} \text{ și } 1 - c = \frac{N_B}{N} \tag{1.43}$$

concentrațiile atomice relative ale atomilor A și B.

Ne propunem să calculăm entropia aliajului pornind de la relația:

$$dS = \frac{C_v(T)\,dT}{T} \tag{1.44}$$

în care $C_v(T)$ este căldura specifică la volum constant. Deoarece solidele sînt foarte puțin compresibile putem considera $V \approx$ const. și $C_v \approx \approx C_p$, C_p fiind căldura specifică la presiune constantă. Prin integrarea relației (1.44) vom obține:

$$S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{C_p(T)\,dT}{T} \tag{1.45}$$

unde $S(0)$ este entropia la 0 K, condiționată de configurația haotică a soluției solide, iar termenul al doilea exprimă partea de vibrație a entropiei, condiționată de mișcarea termică. Utilizînd relația lui Boltzmann:

$$S = k \ln w$$

în care, în cazul de față probabilitatea termodinamică este:

$$w = \frac{N!}{N_A!\,N_B!}$$

Scanned with OKEN Scanner

și aplicînd formula lui Stirling, obținem:

$$S(0) = -kN\,[c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)] \qquad (1.46)$$

deci $S(0)$ este o funcție de concentrația c. Mărimea $S(0)$ reprezintă *entropia dezordonării* sau *entropia de miscibilitate*, fiind o mărime pozitivă pentru că c și $(1-c)$ sînt subunitari.

Pentru calcularea energiei interne vom pleca de la relația:

$$\mathrm{d}U = C_v(T)\,\mathrm{d}T$$

din care, neglijînd variația volumului în procesele izobare, prin integrare se obține:

$$U(T) = U(0) + \int_0^T C_p(T)\,\mathrm{d}T \qquad (1.47)$$

în care $U(0)$ este energia internă la 0 K, condiționată de configurația haotică a soluției, iar termenul al doilea exprimă partea de vibrație a energiei interne condiționată de agitația termică. Energia internă a soluției la 0 K : $U(0)$ reprezintă de fapt energia potențială de legătură a atomilor (ionilor). În calcule vom lua în considerație numai interacțiunile dintre vecinii cei mai apropiați și vom admite că energiile de legătură U_{AA}, U_{BB} și U_{AB} corespunzătoare perechilor de atomi sînt constante, adică nu depind de tipul de dispunere a atomilor vecini. Ele sînt mărimi negative deoarece la apropierea atomilor forțele intraatomice execută un lucru mecanic pozitiv.

Energia potențială totală a soluției binare va fi:

$$U = n_{AA}U_{AA} + n_{BB}U_{BB} + n_{AB}U_{AB} \qquad (1.48)$$

unde n_{AA}, n_{BB}, n_{AB} sînt numerele diferitelor perechi de atomi.

În cazul unei distribuții dezordonate a atomilor în rețea, probabilitățile de situare a atomilor A sau B în nodurile rețelei sînt proporționale cu concentrațiile lor. În acest mod un atom arbitrar va avea Zc vecini de tip A și $Z(1-c)$ vecini de tip B, unde Z este numărul de coordinație. De aici rezultă:

$$\begin{aligned} n_{AA} &= \frac{1}{2} N_A Z c = \frac{1}{2} NZc^2 \\ n_{BB} &= \frac{1}{2} N_A Z(1 - c) = \frac{1}{2} NZ(1 - c)^2 \\ n_{AB} &= N_A Z(1 - c) = N_B Z c\,(1 - c). \end{aligned} \qquad (1.49)$$

Pentru perechile omogene n_{AA} și n_{BB}, fiecare pereche se consideră de două ori și de aceea în primele două relații (1.49) apare factorul 1/2.

Scanned with OKEN Scanner

Deci după (1.48) și (1.49) energia internă a soluției solide binare la 0 K este:

$$U_{(0)} \equiv U = \frac{1}{2} NZ[cU_{AA} + (1 - c)\, U_{BB} + 2c(1 - c)\, U_0] \quad (1.50)$$

în care s-a notat:

$$U_0 = U_{AB} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}). \quad (1.51)$$

Mărimea U_0 se numește *energia dezordonării* sau *energia de miscibilitate* și reprezintă diferența dintre energia unei perechi formată din atomi diferiți (pereche eterogenă) și energia medie a unei perechi formată din atomi identici (pereche omogenă). Se constată că și energia internă este o funcție de concentrația c.

Primii doi termeni din expresia lui $U(0)$ reprezintă energia internă a componenților puri (și depinde liniar de concentrație), iar temenul al treilea (cu o dependență parabolică de concentrație) arată în ce condiții energia internă a soluției solide va fi mai mică sau mai mare decît energia internă a componenților puri. Se deosebesc următoarele cazuri:

a) $$U_{AB} < \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}),\ U_0 < 0$$

adică interacțiunea atomilor eterogeni este mai mare decît interacțiunea atomilor omogeni și este favorizată formarea *soluției solide;*

b) $$U_{AB} = \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}),\ U_0 = 0.$$

adică energia internă nu depinde de distribuția atomilor și vor rezulta *soluții solide ideale;*

c) $$U_{AB} > \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}),\ U_0 > 0.$$

adică interacțiunea atomilor heterogeni este mai mică decît interacțiunea atomilor omogeni și este favorizată formarea *amestecului de faze.*

Avînd în vedere relațiile (1.45), (1.46), (1.47) și (1.50) pentru energia liberă a soluției solide dezordonate putem scrie:

$$F(c, T) = f(c, T) + U(c) - TS(c). \quad (1.52)$$

Scanned with OKEN Scanner

unde:

$$f(c,\ T) = \int_0^T C_p(T)\ \mathrm{d}T - \int_0^T \frac{C_p(T)}{T}\ \mathrm{d}T \qquad (1.53)$$

este o funcție de temperatura absolută și de concentrație.

Făcînd presupunerea suplimentară: $U_{AA} < U_{BB}$ dependența energiei libere a soluției solide dezordonate de concentrația c, pentru o temperatură dată în cazurile a), b) și c) este arătată în figurile 1.21, a, b, c.

În cazul a) pentru care $U(c) < U_0(c)$ dependența $F(c)$ este o curbă situată sub dreapta punctată (care reprezintă dependența $U_0(c)$ pentru $U_0 = 0$) și are aceleași extremități. Energia internă este o curbă în formă de U cu un minim, întrucît $\frac{\mathrm{d}^2F}{\mathrm{d}c^2} > 0$. Este cazul formării soluției solide stabile.

În cazul b): $U(c) = U_0(c)$ și curba $U(c)$ coincide cu dreapta punctată. Energia internă are tot un minim; este cazul formării soluției solide ideale. În cazul c) avem: $U(c) > U_0(c)$ și curba $U(0)$ se dispune deasupra dreptei punctate. Curba energiei libere are două minime: între punctele A și B este satisfăcută inegalitatea: $\frac{\mathrm{d}^2F}{\mathrm{d}c^2} < 0$, în punctele A și B avem $\frac{\mathrm{d}^2F}{\mathrm{d}c^2} = 0$, iar în rest: $\frac{\mathrm{d}^2F}{\mathrm{d}c^2} > 0$. În porțiunile pentru care $\frac{\mathrm{d}^2F}{\mathrm{d}c^2} > 0$ este posibilă formarea de soluții solide omogene și deci avem de-a face cu

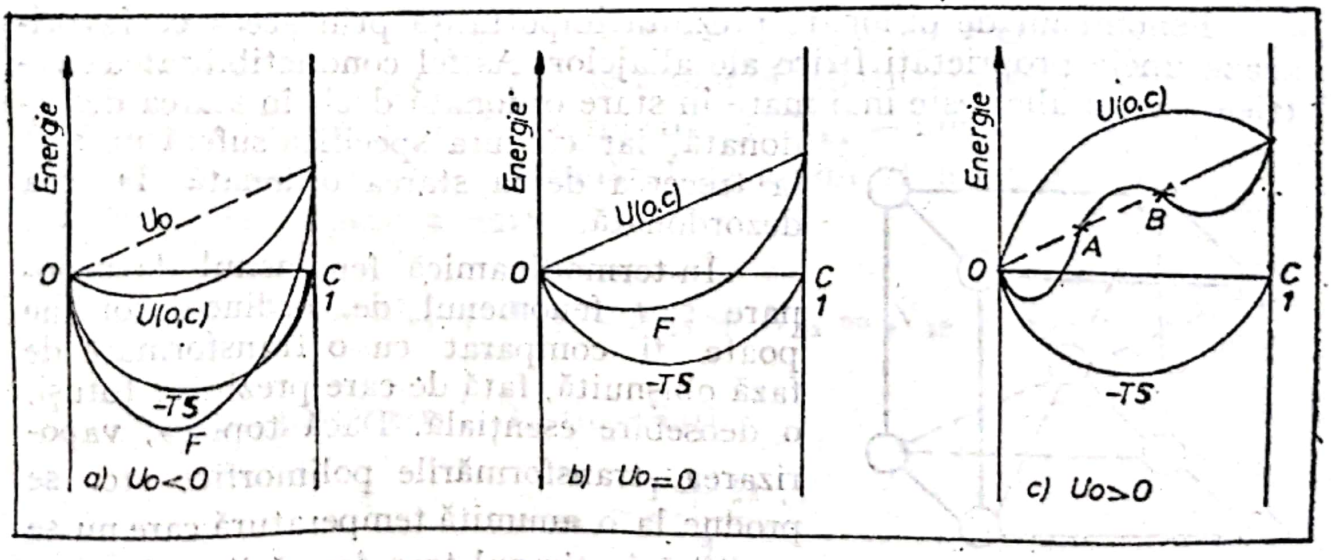


Fig. 1.21

un amestec de soluții solide. Pentru cazul $\frac{d^2F}{dc^2} < 0$ este mai stabil amestecul de faze și deci soluția solidă tinde să se descompună într-un amestec de faze.

1.5.3. TRANSFORMĂRI STRUCTURALE DE ORDINUL II. FENOMENE DE ORDINE-DEZORDINE

În figura 1.22 este reprezentată celula elementară a fazei β a aliajului Cu-Zn la care la temperaturi înalte, datorită agitației termice puternice, colțurile și centrul cubului sînt ocupate, la întîmplare, de atomii de Cu și Zn. Cu scăderea temperaturii scade și agitația termică și se produce o anumită grupare a atomilor în așa fel încît, de exemplu, Zn ocupă, de preferință, centrul cubului și Cu colțurile. La 0 K rețeaua cubică centrată a alamei este formată din interpătrunderea a două rețele cubice simple: una de Cu și alta de Zn. În acest caz vorbim de o *rețea ordonată* sau *suprarețea*. O dată cu creșterea temperaturii, agitația termică se intensifică și ordonarea rețelei se strică. Unii dintre atomii constituenți vor ocupa alte noduri decît cele legate și aliajul devine parțial ordonat. Cu creșterea în continuare a temperaturii se ajunge la situația amintită în care planele reticulare care conține atomii din colțuri nu se deosebesc cu nimic de planele care conțin atomii centrali. La analiza cu radiații X aceasta se traduce prin aceea că planele respective nu se deosebesc din punctul de vedere al intensității de împrăștiere a radiațiilor. În starea ordonată, însă, apar noi linii caracteristice în spectrul X de difracție, numite *linii suprastructurale*.

Fenomenul de ordonare prezintă importanță prin aceea că favorizează unele proprietăți fizice ale aliajelor. Astfel conductibilitatea electrică a unui aliaj este mai mare în stare ordonată decît în starea dezordonată, iar căldura specifică suferă un salt la trecerea de la starea ordonată la cea dezordonată.

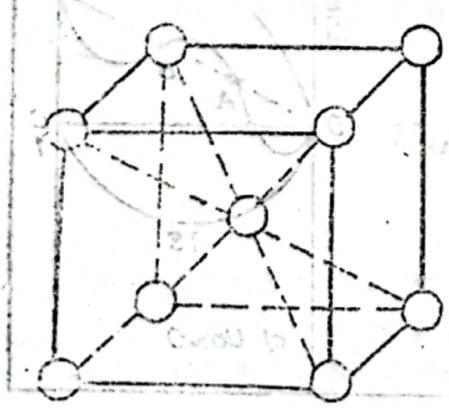


Fig. 1.22

În termodinamică fenomenul de ordonare sau fenomenul de ordine-dezordine poate fi comparat cu o transformare de fază obișnuită, față de care prezintă, totuși, o deosebire esențială. Dacă topirea, vaporizarea, transformările polimorfice etc. se produc la o anumită temperatură care nu se modifică în timpul transformării, ordonarea

Scanned with OKEN Scanner

unei rețele este un fenomen care are loc treptat într-un interval de temperatură. În primul caz energia necesară transformării este absorbită sau cedată la o anumită temperatură sub forma unei călduri latente. În celălalt caz absorbția sau cedarea de energie se face simultan cu variația de temperatură și noțiunea de căldură latentă își pierde sensul fiind înlocuită de aceea de căldură specifică. Cum, însă, transformarea de ordine-dezordine, deși treptată, se face totuși repede, căldura specifică prezintă un maxim pronunțat în intervalul de transformare, ceea ce constituie un indiciu experimental al ordonării.

1.5.4. TEORIA CANTITATIVĂ A FENOMENELOR DE ORDINE-DEZORDINE

În cele ce urmează admitem că pentru aliaj este îndeplinită condiția:

$$U_{AB} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}) < 0 \qquad (1.54)$$

adică în aliaj atomii diferiți se atrag mai puternic decît cei identici. Admitem că atomii A și B au compoziția de 1,5 fiecare și că suprarețeaua este formată prin intrepătrunderea a două rețele cubice simple. Gradul de ordonare al rețelei îl vom caracteriza prin mărimea Ω, numită *parametru de ordonare*, care trebuie să crească o dată cu ordonarea. Vom utiliza un parametru de ordonare care poate lua și valori negative și deci o ordine pronunțată va fi caracterizată prin $|\Omega|$ mare.

Dacă notăm cele două rețele cubice simple cu α și β atunci vom înțelege prin: $N_{A\alpha}$ — numărul de atomi A aflați pe rețeaua α, $N_{A\beta}$ — numărul de atomi A aflați pe rețeaua β, $N_{B\alpha}$ — numărul de atomi B aflați pe rețeaua α, $N_{B\beta}$ — numărul de atomi B aflați pe rețeaua β. În condițiile impuse avem:

$$N_{A\alpha} + N_{A\beta} = N_{B\alpha} + N_{B\beta} = N_{A\alpha} + N_{B\alpha} = N_{A\beta} + N_{B\beta} = \frac{N}{2}.$$

Definind parametrul Ω prin relația:

$$N_{A\alpha} = \frac{1+\Omega}{4} N \qquad (1.55)$$

Scanned with OKEN Scanner

care rezultă din diferența probabilităților de ocupare a unei subrețele de către cele două tipuri de atomi: $\Omega = P_{A\alpha} - P_{B\alpha} = \frac{N_{B\alpha}}{N_A} - \frac{N_{B\alpha}}{N_B}$, atunci obținem:

$$N_{A\alpha} = \frac{1+\Omega}{4}N;\ N_{A\beta} = \frac{1-\Omega}{4}N;\ N_{B\alpha} = \frac{1-\Omega}{4}N;\ N_{B\beta} = \frac{1+\Omega}{4}N, \tag{1.56}$$

Dacă $\Omega = 0$ atunci $N_{A\alpha} = N_{A\beta} = N_{B\alpha} = N_{B\beta} = \frac{N}{4}$ și deci din punct de vedere fizic fiecare din rețelele α și β conține un număr egal de atomi A și B, adică aliajul este total dezordonat.

Pentru $\Omega = 1$ obținem $N_{A\alpha} = N_{B\beta} = \frac{N}{2}$, $N_{A\beta} = N_{B\alpha} = 0$, ceea ce corespunde unei ordini perfecte în care atomii A se află numai pe rețeaua α și atomii B numai pe rețeaua β. Valoarea $\Omega = -1$ corespunde unui alt tip de ordine perfectă în care atomii A se află numai pe rețeaua β și atomii B numai pe rețeaua α.

Rezultă că este suficient să caracterizăm gradul de ordonare cu valorile $\Omega(T)$ cuprinse între 0 și 1. Pentru găsirea gradului ordinii existente în starea de echilibru la o anumită temperatură T trebuie să determinăm energia liberă ca o funcție de parametrul Ω și apoi să aflăm valoare lui Ω pentru care:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \Omega}\right)_{T=\text{const.}} = 0$$

Ținînd seama de relația lui Boltzmann, în care probabilitatea termodinamică are acum expresia:

$$w = \frac{(N/2)!}{N_{A\alpha}!N_{B\alpha}!} \cdot \frac{(N/2)!}{N_{B\beta}!N_{A\beta}!}$$

vom obține

$$S = -Nk\left[\frac{1+\Omega}{2}\ln\frac{1+\Omega}{2} + \frac{1-\Omega}{2}\ln\frac{1-\Omega}{2}\right] + \int_0^T \frac{C_p(T)}{T}\,dT. \tag{1.57}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru calcularea, mai întîi, a energiei interne trebuie să cunoaștem expresiile numerelor de perechi de vecini imediați AA, BB, AB. În acest scop folosim aproximația Bragg-Williams conform căreia se admite o distribuție haotică a atomilor pe nodurile de fiecare tip, adică se consideră o valoare medie a energiei în locul diferitelor energii corespunzătoare diferitelor configurații compatibile cu o valoare dată a parametrului Ω. De exemplu, pentru calculul numărului de perechi AA ținem cont că există N_A atomi A pe rețeaua α, fiecare din ei fiind înconjurat de $Z = 8$ vecini care aparțin rețelei β. Dintre acești vecini, dacă admitem că proporția de atomi A pe rețeaua β în întregul ei este identică cu proporția corespunzătoare dintr-o singură celulă a acestei rețele (ipoteza ordinii la distanță), atunci: $Z\frac{N_{A\beta}}{N/2}=\frac{16N_{A\beta}}{N}$ sînt de tipul A. Deci numărul perechilor AA este:

$$n_{AA}=\frac{16\,N_{A\beta}}{N}=\frac{1+\Omega}{4}N\,\frac{16(1-\Omega)\,N}{4N}=N(1-\Omega^2).$$

În mod analog pentru celelalte numere de perechi găsim:

$$n_{BB}=\frac{16N_{B\alpha}}{N}=\frac{1+\Omega}{4}N\cdot\frac{16(1-\Omega)\,N}{4N}=N(1-\Omega^2)$$

$$n_{AB}=N_{A\alpha}\frac{16N_{B\beta}}{N}+N_{B\alpha}\frac{16N_{A\beta}}{N}=\frac{1+\Omega}{4}N\,\frac{16(1+\Omega)\,N}{4N}+$$

$$+\frac{1-\Omega}{4N}N\,\frac{16(1-\Omega)\,N}{4N}=2N(1+\Omega^2).$$

În ultima relație se ține seama că o pereche AB constă fie dintr-un atom A pe rețeaua α și un atom B pe rețeaua β, fie din situația inversă. Cu ajutorul acestor relații pentru energia internă obținem:

$$U(T)=U(0)+\int_0^T C_p(T)\,\mathrm{d}T=N(1-\Omega^2)(U_{AA}+U_{BB})+$$

$$+2N(1+\Omega^2)\,U_{BB}+\text{const}+\int_0^T C_p(T)\,\mathrm{d}T$$

sau

$$U(T)=N(2U_{AB}+U_{AA}+U_{BB})+2N\Omega^2U_0+\int_0^T C_p(T)\,\mathrm{d}T. \quad (1.58)$$

Scanned with OKEN Scanner

Ţinînd seama de (1.57) şi (1.58) pentru energia liberă funcţie de parametrul Ω găsim:

$$F(T, \Omega) = U - TS = \text{const} + N(1 - \Omega^2)(U_{AA} + U_{BB}) + \\ + 2N(1 + \Omega^2)\, U_{AB} + \int_0^T C_p(T)\, dT + kT\left[\frac{1+\Omega}{2} N \log \frac{1+\Omega}{2} + \right. \\ \left. + \frac{1-\Omega}{2} N \log \frac{1-\Omega}{2}\right] - T\int_0^T \frac{C_p(T)}{T}\, dT$$

sau

$$F(T, S) = f(T) + N(2U_{AB} + U_{AA} + U_{BB}) + 2N\Omega^2 U_0 + \\ + NkT\left(\frac{1+\Omega}{2} \ln \frac{1+\Omega}{2} + \frac{1-S}{2} \ln \frac{1-S}{2}\right). \qquad (1.59)$$

În figura 1.23 se reprezintă variaţia energiei libere F în funcţie de Ω pentru diferite temperaturi. Pentru ordinea de echilibru trebuie să fie îndeplinită condiţia $\left(\frac{\partial F}{\partial \Omega}\right)_{T=\text{const.}} = 0$, care conduce la ecuaţia transcendentă în Ω:

$$4NU_0\Omega + \frac{kTN}{2} \ln \frac{1+\Omega}{1-\Omega} = 0.$$

Această ecuaţie se rezolvă grafic intersectînd dreapta $Y = -\frac{8U_0\Omega}{kT}$ cu curba $Y = \ln \frac{1+\Omega}{1-\Omega}$ ca în figura 1.24. Se constată existenţa a două

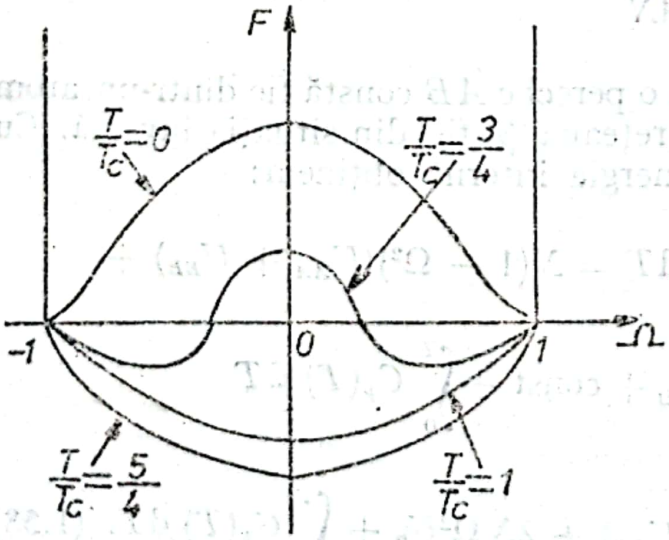


Fig. 1.23

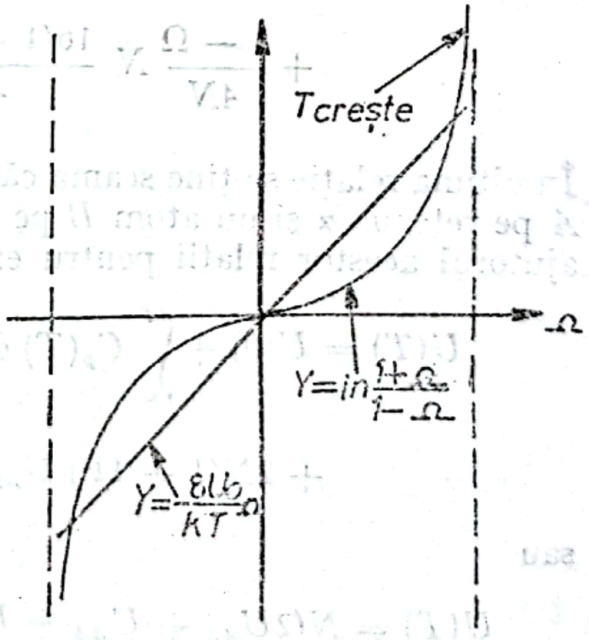


Fig. 1.24

puncte de intersecție. Atunci cînd temperatura crește, dreapta se rotește în sensul acelor unui ceasornic în timp ce curba $Y = \ln \frac{1+\Omega}{1-\Omega}$ nu se modifică. Deci punctele de intersecție (pentru T crescător) se apropie și se confundă în origine, în momentul cînd pantele dreptei și curbei devin egale pentru $\Omega = 0$. Temperatura corespunzătoare este:

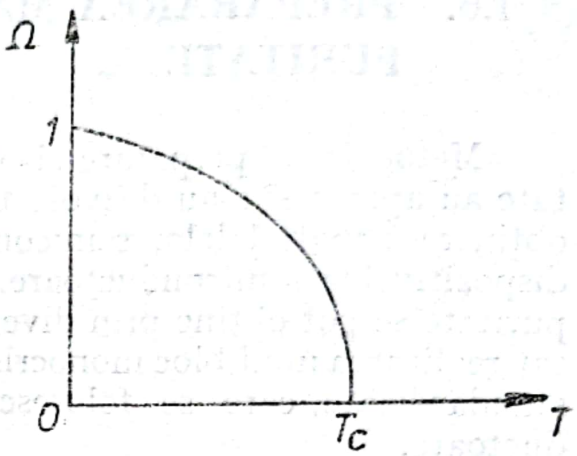


Fig. 1.25

$$T \equiv T_c = -\frac{4U_0}{k} \qquad (1.60)$$

și se numește temperatură Curie-Kurnakov a aliajului, pentru că joacă, în problemele de ordine-dezordine rolul temperaturii Curie din problema feromagnetismului. Într-adevăr, pentru $T > T_c$ singurul punct de intersecție este $\Omega = 0$ și corespunde dispariției oricărei urme de ordine, așa cum în feromagnetism, magnetizarea spontană încetează peste punctul Curie. Admițînd că la $T = 0$ starea totală ordonată corespunde valorii $\Omega = +1$ ($N_{A\alpha} = N_{B\beta} = \frac{N}{2}$, $N_{A\beta} = N_{B\alpha} = 0$) atunci graficul funcției $\Omega(T)$ este dat de fig. 1.25. Se constată că Ω scade rapid cu creșterea temperaturii și anume: cu atît mai repede cu cît T se apropie de valoarea $T = T_c$. Deci instalarea dezordonării se face din ce în ce mai ușor, în avalanșă, ceea ce constituie principala caracteristică a acestor transformări numite și *transformări cooperaționale*.

Tabelul 1.5

Solubilitate totală			Solubilitate limitată		
Metale	Volum atomic (Å³)	Temperatura de topire (°C)	Metale	Volum atomic (Å³)	Temperatura de topire (°C)
Fe	7,0	1 539	Al	10,0	660
Ni	6,7	1 455	Bi	21,2	271
Fe	7,0	1 539	Zn	9,2	419
Co	7,0	1 489	Pb	18,3	327
Cu	7,1	1 083	Cu	7,1	1 087
Al	10,0	660	Pb	18,3	327

Scanned with OKEN Scanner

1.6. PREPARAREA MATERIALELOR DE ÎNALTĂ PURITATE

Metodele de preparare și obținere a unor materiale de înaltă puritate au apărut și s-au dezvoltat în legătură, în special, cu tehnologia de obținere a materialelor semiconductoare care se folosesc în construirea dispozitivelor semiconductoare. Materialele semiconductoare de înaltă puritate se pot obține prin diverse metode, unele din ele avînd ca rezultat realizarea unui bloc monocristalin. Din acest bloc se taie apoi plăcuțe standardizate, care se folosesc la fabricarea dispozitivelor semiconductoare.

Necesitatea obținerii de monocristale de înaltă puritate a apărut și legat de faptul că studiul proprietăților materialelor semiconductoare se poate face, în cele mai bune condițiuni, pe asemenea monocristale. Elaborarea tehnologiei de creștere a monocristalelor a fost impusă și de faptul că la baza funcționării corecte a unor dispozitive semiconductoare stă necesitatea folosirii unui material cu o rețea cristalină cît mai perfectă; cu un conținut de defecte cît mai redus.

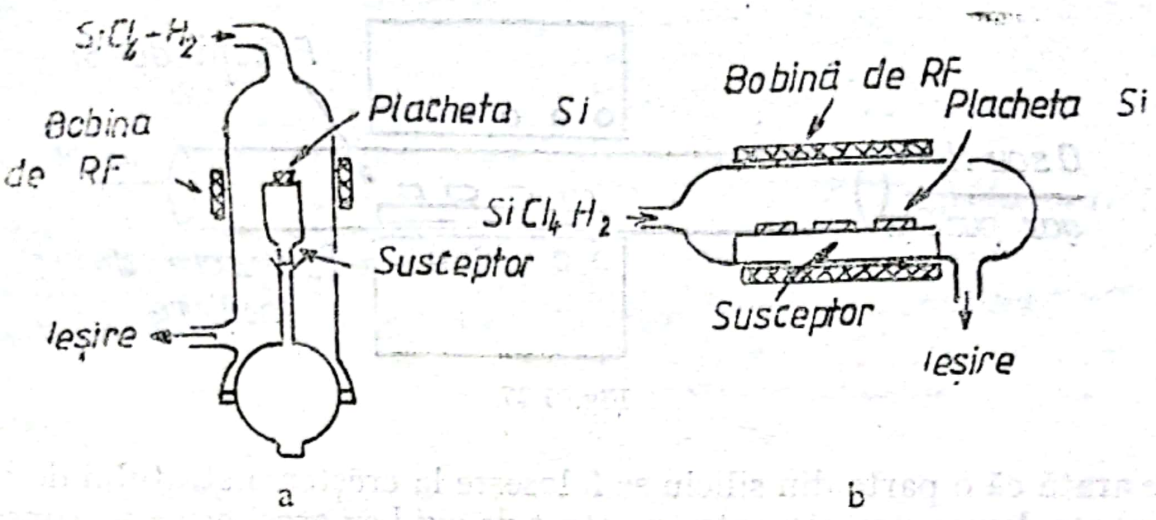
Sînt cunoscute trei metode generale de obținere a monocristalelor: a) creșterea din fază gazoasă; b) creșterea din topitură; c) creșterea din soluții concentrate. Aceste metode s-au dezvoltat și perfecționat în diverse variante, dintre care unele le prezentăm mai jos.

Metodele de creștere a monocristalelor din fază gazoasă se aplică, în general, în cazul substanțelor care sublimează sau se descompun înainte de topire. Aceste metode sînt *statice*, atunci cînd monocristalele sînt crescute din faza de vapori puri, fără un transport de substanță și *dinamice* atunci cînd monocristalele sînt crescute din faza gazoasă prin transportul vaporilor, folosind un gaz inert. Metoda creșterii cristalelor prin reacție în faza de vapori pentru compuși o considerăm de asemenea o metodă dinamică, deoarece transportul vaporilor componentelor este realizat de un flux de hidrogen sau de gaz inert.

Tehnologia de creștere din faza de vapori se utilizează pentru depunerea metalelor (de exemplu Al), izolatorilor (de exemplu SiO_2) și semiconductoarelor (de exemplu Si). Dintre acestea cel mai important este procesul de creștere a unui strat semiconductor monocristalin pe un substrat monocristalin al aceluiași semiconductor. Un asemenea modde ıcește̦re se numește epitaxie (în grecește = a aranja unul peste altul). Dintre diferitele moduri de realizare a acestei cești vom prezenta metoda cea mai utilizată pentru creșterea epitaxială a siliciului: reducerea în faza de vapori a tetraclorurii de siliciu.

În figura 1.26 sînt prezentate cele două tipuri de reactori utilizați la creșterea epitaxială a siliciului. Reactorul din fig. 1.26, a de tip

Scanned with OKEN Scanner



a b

Fig. 1.26

vertical este cel utilizat la început de către Theurerer, iar în fig. 1.26, b este prezentat reactorul de tip orizontal, realizat de către Shepherd și utilizat în industrie deoarece permite realizarea simultană a mai multor creșteri epitaxiale. În ambele situații, în reactor este introdus un curent de hidrogen care are o anumită concentrație în tetraclorură de siliciu. Amestecul gazos trece pe lîngă plachetele de siliciu așezate pe un susceptor încălzit prin curenți de înaltă frecvență. Pereții reactorului sînt realizați din cuarț sau sticlă și datorită modului de încălzire ei rămîn reci în timpul procesului de creștere. Astfel se realizează o contaminare minimă datorită eliminării impurităților din pereți.

Dacă în cazul diverselor materiale depunerea din faza de vapori are loc la temperaturi relativ joase, creșterea epitaxială a siliciului necesită temperaturi relativ ridicate: în jur de 1000°C. Necesitatea acestor temperaturi ridicate este justificată de faptul că atomii depuși trebuie să-și găsească poziția corectă față de rețeaua cristalului pentru a se obține un strat monocristalin. Dacă temperatura la care are loc procesul de creștere se reduce, are loc o scădere a mobilității atomilor depuși, iar stratul care rezultă conține tot mai multe defecte, putînd chiar să-și piardă caracterul cristalin.

În practica industrială structurile de bioxid de siliciu (SiO_2) sînt realizate cel mai des prin *metoda oxidării termice* a siliciului, care are loc conform reacției

$$Si \text{ (solid)} + O_2 \longrightarrow SiO_2 \text{ (solid)}$$

sau

$$Si \text{ (solid)} + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 \text{ (solid)} + 2H_2,$$

Scanned with OKEN Scanner

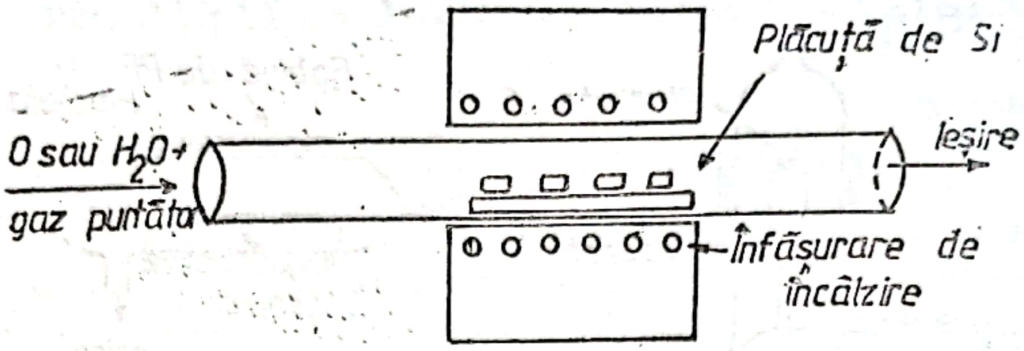


Fig. 1.27

care arată că o parte din siliciu se folosește la creșterea stratului de oxid. (Se poate demonstra că pentru un strat de oxid cu grosimea x se consumă un strat de siliciu de grosime 0,45 x).

Oxidarea termică a siliciului se realizează în cuptoare de oxidare de tipul celui prezentat în fig. 1.27. Cuptorul propriu-zis este de forma unui tub realizat din cuarț sau sticlă. Încălzirea cuptorului se face pînă la temperatura de aproximativ 1000°C, iar cu ajutorul unui gaz purtător, agentul oxidant este trecut peste plachetele de siliciu. La sfîrșitul procesului de oxidare grosimea stratului de oxid se determină fie prin metode foarte precise de măsurare a cîștigului în masă a plachetei, fie prin metode optice.

Prin metoda de creștere a monocristalelor din faza de vapori puri se mai pot obține monocristale de cadmiu, fosfor, zinc etc.

S-au mai obținut și monocristale de PbS, ZnS etc. prin încălzirea compusului sau a componentelor luate în proporție stoichiometrică într-o incintă vidată. Incinta este prevăzută cu un vîrf ascuțit dispus în zona cu temperatură mai scăzută a cuptorului, care generează gradientul de temperatură (fig. 1.28). Vîrful ascuțit face posibilă apariția unui singur germene cristalin, care crește și se dezvoltă sub formă monocristalină.

Metoda creșterii monocristalelor din faza de vapori, utilizînd și un gaz de antrenare, a permis obținerea cristalelor de CdS, (gazul de antrenare fiind hidrogenul), ZnS (gazul de transport fiind heliul) etc. Schema de principiu a instalației în care vaporii subliniați sînt transportați în regiunea de condensare este redată în fig. 1.29. Atunci cînd gazul de antrenare conține un compus al componentei ușor volatile (la compușii semiconductori) se obțin monocristale fără abateri de la compoziția stoichiometrică.

În anul 1946, Frerichs a obținut cristale de sulfură de cadmiu prin reacția în fază de vapori de Cd și H_2S utilizînd instalația din fig. 1.30, a. Amestecul de H_2 și H_2S trece peste tăvița care conține

Scanned with OKEN Scanner

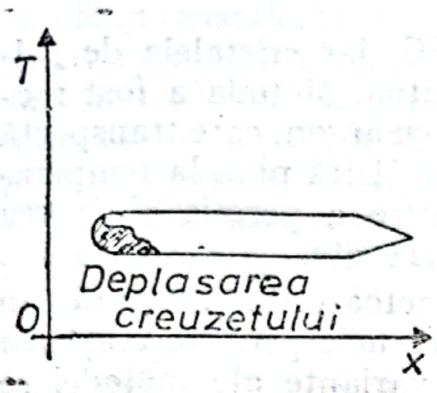


Fig. 1.28

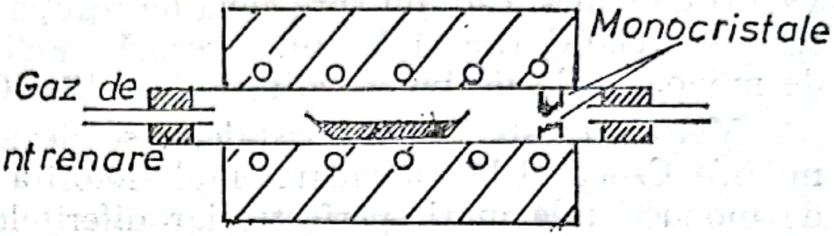


Fig. 1.29

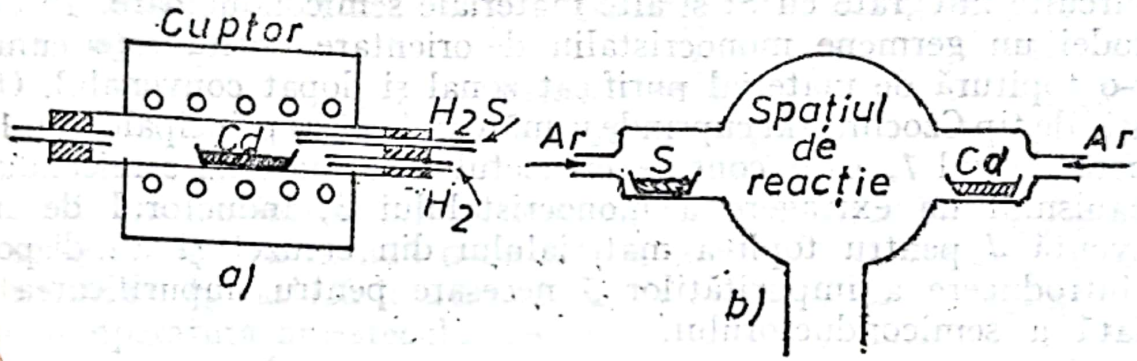


Fig. 1.30

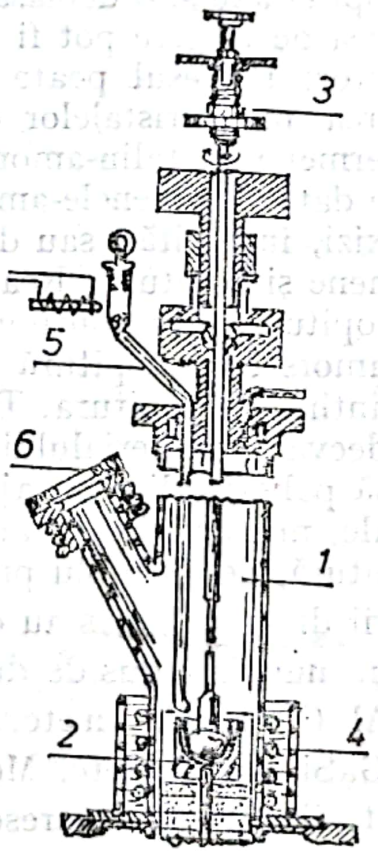


Fig. 1.31

cadmiu metalic la temperatura de 800—1000°C, iar cristalele de sulfură de Cd se depun pe părțile reci ale instalației. Metoda a fost modificată de Bishop și Leibson care au înlocuit H_2 cu argon, care transportă vapori de sulf și cadmiu spre zona de reacție încălzită pînă la temperaturi de 1000°C (fig. 1.30, b). Această modificare a permis obținerea de monocristale de bună calitate de CdSe, CdTe etc.

Metoda creșterii monocristalelor semiconductoare din topitură sau metoda Czochralski este foarte mult folosită întrucît permite creșterea de monocristale mari, perfecte, iar diferitele variante ale metodei se pretează la automatizări. Metoda este folosită în special, în producția de circuite integrate cu Si și alte materiale semiconductoare. În cadrul metodei un germene monocristalin de orientare dorită este cufundat într-o topitură de material purificat zonal și dopat convenabil. O instalație de tip Czochralski cuprinde următoarele părți principale (fig. 1.31): camera de vid *1*, care conține creuzetul *2* cu material semiconductor, mecanismul de extragere a monocristalului *3*, inductorul de înaltă frecvență *4* pentru topirea materialului din creuzet și un dispozitiv de introducere a impurităților *5* necesare pentru impurificarea controlată a semiconductorului.

Sistemul port-amorsă *3* al instalației poate efectua o mișcare de rotație lentă în jurul propriei axe și o deplasare lentă pe verticală. Atît viteza de rotație cît și cea de tragere pot fi reglate în funcție de tipul materialului semiconductor. Procesul poate fi urmărit prin fereastra de observație *6*. Tragerea monocristalelor din topitură începe să se facă cu ajutorul unui germene cristalin-amorsă, cu o structură cristalină perfectă și orientare dată. Germenele-amorsă trebuie să aibă vîrful foarte curat, lipsit de oxizi, impurități sau defecte pentru a asigura un contact intim între germene și topitură. Realizarea unei coeziuni perfecte între amorsă și topitură și a continuității rețelei cristaline se face prin introducerea amorsei în topitură pentru a se topi parțial. Astfel se face contactul intim cu topitura. Tragerea monocristalului se face după tehnologia adecvată materialului utilizat. Uneori se poate folosi un germene-amorsă policristalin (cu ajutorul căruia se obțin totuși, prin tehnici speciale, monocristale), iar alteori germenele-amorsă este creat direct din topitură, de exemplu prin subrăcirea topiturii.

Prin metoda creșterii din topitură s-au obținut monocristale de Si și Ge foarte pure și cu un număr redus de dislocații. De asemenea s-au obținut monocristale de Al, Cu, Te, Zn, In etc. și monocristale de compuși semiconductori: InSb, GaSb, Bi_2Te_3 etc. Metoda este indicată în special pentru semiconductorii care își măresc volumul la solidificare: Si, Ge, InSb, GaAs etc.

Scanned with OKEN Scanner

Monocristalele compușilor semiconductori care conțin o componentă volatilă: Se, S, Te, As etc. se obțin în instalații care permit realizarea unei anumite presiuni a vaporilor deasupra topiturii. În aceste situații este absolut necesar un control riguros al presiunii din camera de creștere și a regimurilor de temperaturi.

O altă metodă utilizată pentru obținerea monocristalelor și purificarea înaintată a materialelor semiconductoare este metoda topirii zonare sau metoda Pfann. Metoda are la bază faptul că la temperatura de solidificare concentrația de echilibru a unei impurități oarecare în fază solidă diferă de concentrația impurității în faza lichidă. Această diferență este determinată de valoarea coeficientului de distribuție sau de segregație k_0 definit ca raportul dintre compozițiile de echilibru ale fazei solide și lichide:

$$k_0 = \frac{X_s \text{ (solidus la } T)}{X_e \text{ (lichidus la } T)}. \qquad (1.61)$$

Cazul cel mai des întîlnit este atunci cînd $k_0 < 1$. adică impuritățile sînt mai solubile în faza lichidă decît în cea solidă. Valoarea coeficientului de distribuție k_0 variază în general cu viteza de răcire, compoziția aliajului, temperatura amestecului etc. Cînd $k_0 = 1$ purificarea materialului nu poate avea loc.

În cadrul acestei metode se procedează astfel: se topește o masă de material semiconductor: Si, Ge, etc. și apoi se răcește treptat. Impuritățile avînd $k_0 < 1$ vor tinde să se concentreze în faza lichidă și deci vor fi în mare parte eliminate din zona care se solidifică și care va deveni astfel mai pură. Prin repetarea procesului se poate obține purificarea dorită. La sfîrșitul operațiunilor capătul în care s-au acumulat impuritățile se îndepărtează. Pentru $k_0 > 1$, impuritățile se acumulează la celălalt capăt al barei.

În figura 1.32 este prezentată schema unei instalații de topire cu un singur cuptor. Se pot utiliza și mai multe cuptoare dispuse succesiv, la o anumită distanță între ele, în lungul tubului care conține materia-

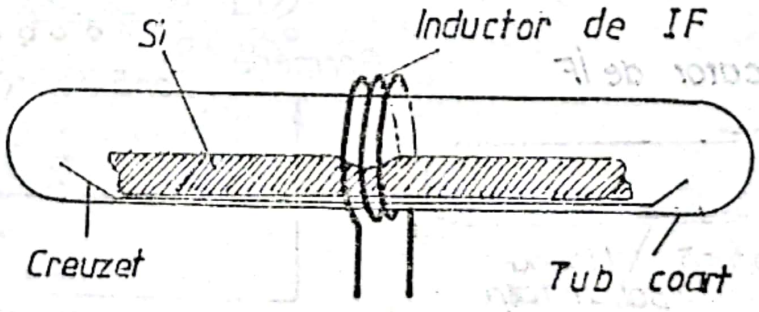


Fig. 1.32

Scanned with OKEN Scanner

lul cristalin. Cuptoarele sînt fie inductoare de înaltă frecvență, fie niște, rezistențe electrice.

Prin metoda topirii zonare s-au obținut Ge, Si, Te, InSb, Bi_2Te_3 CdTe și un mare număr de metale și materiale cu un înalt grad de puritate. La compușii care au una din componente mai volatilă se aplică tehnicii speciale pentru păstrarea stoichiometriei. Topirea zonară se realizează în fiole de cuarț vidate, care conțin o nacelă cu elementul ușor volatil sau sînt umplute cu un gaz inert sub presiune.

Metoda topirii zonare se poate utiliza cu succes la obținerea de monocristale de metale și semiconductori simpli sau compuși. Pentru aceasta la capătul lingoului orizontal, unde începe topirea zonară, se introduce un germene cristalin care amorsează cristalizarea materialului policristalin (fig. 1.33). În acest mod s-au obținut monocristale de Ge, Al etc. Pentru semiconductori compuși care conțin o componentă ușor volatilă se folosește varianta din fig. 1.34. Reducerea volatizării componentei ușor volatile se face prin încălzirea întregului lingou la o temperatură inferioară punctului de topire. Presiunea vaporilor elementului ușor volatil este controlată cu ajutorul unei nacele care conține acest element și este plasată într-un cuptor de reglaj.

Topirea zonară cu lingou orizontal nu poate fi folosită la obținerea monocristalelor materialelor care interacționează puternic cu creuzetul, ca de exemplu Si. În acest caz se folosește metoda topirii zonare cu lingou vertical fără creuzet. Menținerea verticală a topiturii se datorește tensiunii superficiale a materialului. În partea inferioară a lingoului se așează germenele cristalin îndreptat cu vîrful în sus, în strîns contact cu lingoul. Zona de topire pornește, evident, de la capătul inferior și

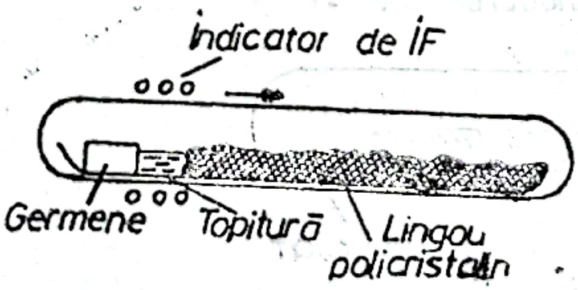


Fig. 1.33

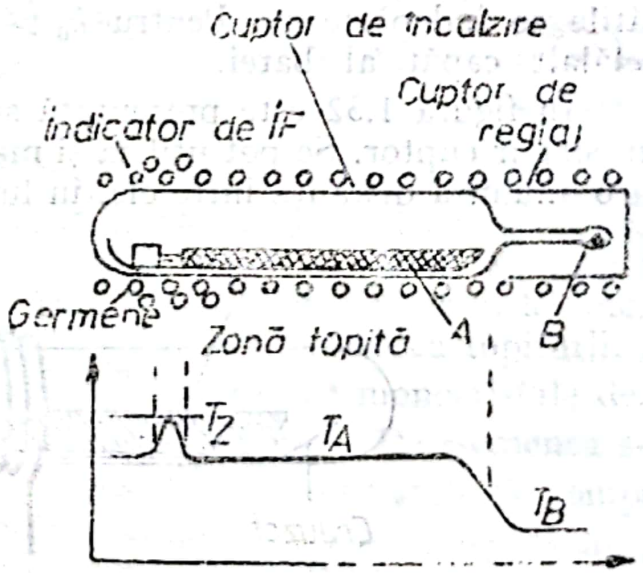


Fig. 1.34

se deplasează în sus. Această metodă a permis obținerea monocristalelor de Si de bună calitate.

Indiferent de metoda utilizată, o dată cu obținerea unor materiale semiconductoare se realizează și o purificare înaintată a materialului. Metoda topirii zonare, cu lingou vertical sau orizontal, precum și alte metode au permis realizarea unui înalt grad de purificare a diferitelor materiale semiconductoare, puritate absolut necesară pentru studiul proprietăților respectivelor materiale și pentru aplicațiile practice.

În condiții în afară de echilibru descrierea cantitativă a compoziției solidului cristalizat se poate face matematic făcînd următoarele presupuneri:

1) compoziția lichidului este uniformă în orice moment al cristalizării; 2) interfața solid-lichid este plană: 3) difuzia în stare solidă este neglijabilă; 4) coeficientul de distribuție k_0 este constant; 5) densitățile fazei solide și lichide sînt egale.

Trebuie precizat că solidificarea nu este de echilibru întrucît compoziția solidului rezultat nu este uniformă, ci variabilă, în lungul barei. În schimb compoziția lichidului este uniformă, în orice moment pe parcursul solidificării (condiția 1). La sfîrșitul cristalizării compoziția solidului rezultat variază în lungul barei, după curba din fig. 1.35. Ecuația care descrie curba din fig. 1.35 poartă denumirea de *ecuația solidificării normale*. Pentru deducerea acestei ecuații ne folosim de presupunerile 1...5 și de fig. 1.36, în care se consideră solidificarea elementului de volum dV, de lungime dZ, din lingoul de lungime L. Variația concentrației în solid și în lichid, înainte și după solidificarea elementului de volum dV, este reprezentată din figurile 1.36, a și b. Cantitatea de element B, dizolvat din volumul dV înainte de solidificarea acestuia, este conținută în întregime în faza lichidă și este egală cu aria haşurată în fig. 1.36, a. După solidificarea volumului dV această cantitate de element B se va redistribui: o parte în solidul mai slab aliat, iar restul în lichid, determinînd creșterea concentrației acestuia cu dC_l. Cantitățile precizate sînt egale cu ariile haşurate în fig. 1.36, b.

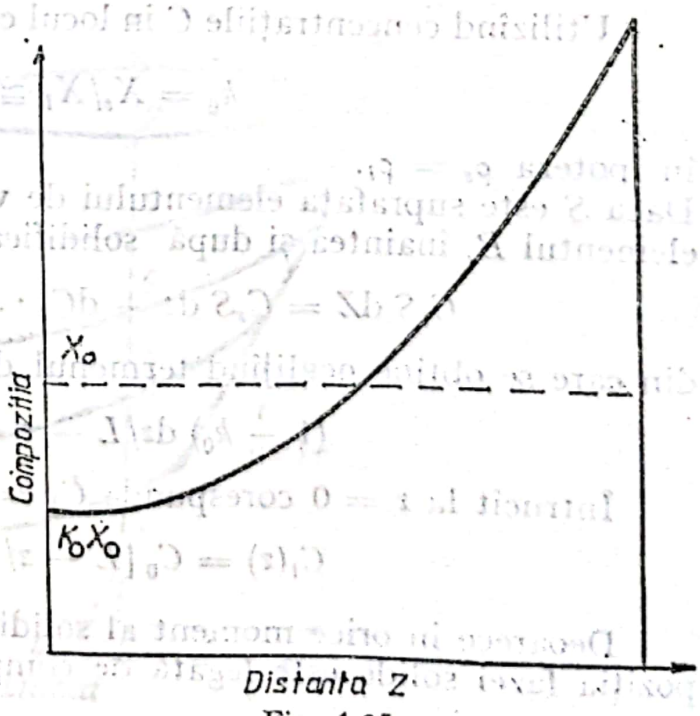


Fig. 1.35

Scanned with OKEN Scanner

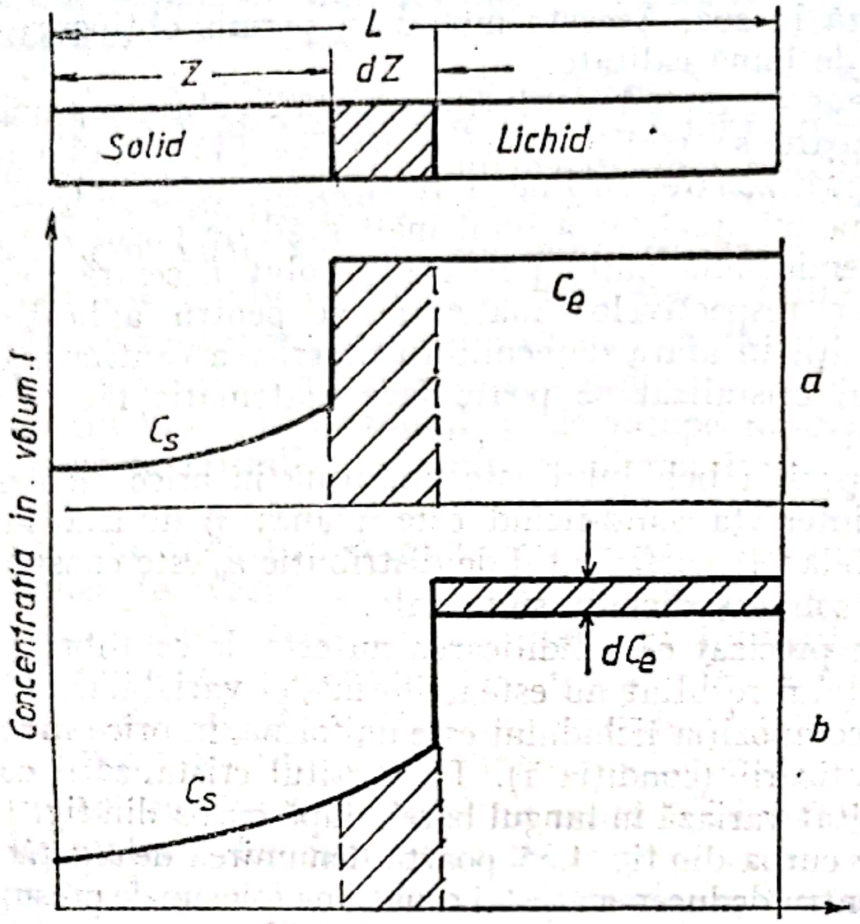


Fig. 1.36

Utilizînd cencentrațiile C în locul compozițiilor X: $C = X\rho$ obținem

$$k_0 = X_s/X_l \cong C_s/C_l \tag{1.62}$$

în ipoteza $\rho_s = \rho_l$.
Dacă S este suprafața elementului de volum dV atunci bilanțul pentru elementul B, înaintea și după solidificarea lui dV, se scrie:

$$C_l S\, dZ = C_s S\, dz + dC_l \cdot S \cdot [L - (z + dz)]$$

din care se obține neglijînd termenul $dC_l\, dz$:

$$(1 - k_0)\, dz/L - z = dC_l/C_l$$

Întrucît la $z = 0$ corespunde $C_l = C_0$ rezultă:

$$C_l(z) = C_0\, [L - z/L]^{k_0 - 1}. \tag{1.63}$$

Deoarece în orice moment al solidificării, sau pentru orice z, compoziția fazei solide este legată de compoziția fazei lichide prin relația

de echilibru: $C_i = C_s/k_0$ ultima ecuație se scrie pentru faza solidă sub forma:

$$C_s(z) = k_0 C_0 [L - z/L]^{k_0 - 1} \tag{1.64}$$

care reprezintă ecuația solidificării normale.

Din figura 1.36 se constată că la solidificarea normală, datorită eliminării unidirecționale a căldurii și amestecarea perfectă în lichid, se produce o purificare a capătului barei inițial încălzit. Deci creșterea purității se poate realiza dacă solidificarea unidirecțională a barei, în întregime lichidă, este înlocuită printr-o trecere repetată în același sens, prin bara solidă de lungime L, a unei zone lichide de lungime $l < L$. În anul 1952 Pfann a stabilit ecuațiile topirii zonare care dau variația concentrației elementului dizolvat (impuritatea B) în lungul barei, după un număr n de treceri. Aceste ecuații se pot stabili la fel ca ecuația solidificării normale și dau pentru $n = 1$:

$$C_s(z) = C_0[1 - (1 - k_0)\, e^{-k_0 z/l}]. \tag{1.65}$$

Comparînd această ecuație cu ecuația solidificării normale rezultă că purificarea realizată printr-o singură trecere la topirea zonară este mai slabă decît cea realizată prin solidificarea normală. Creșterea numărului se treceri duce însă la modificarea distribuției impurității, în sensul că se obțin grade de purificare cu multe ordine de mărime mai mare decît la solidificarea normală, așa cum rezultă din fig. 1.37. De exemplu, la

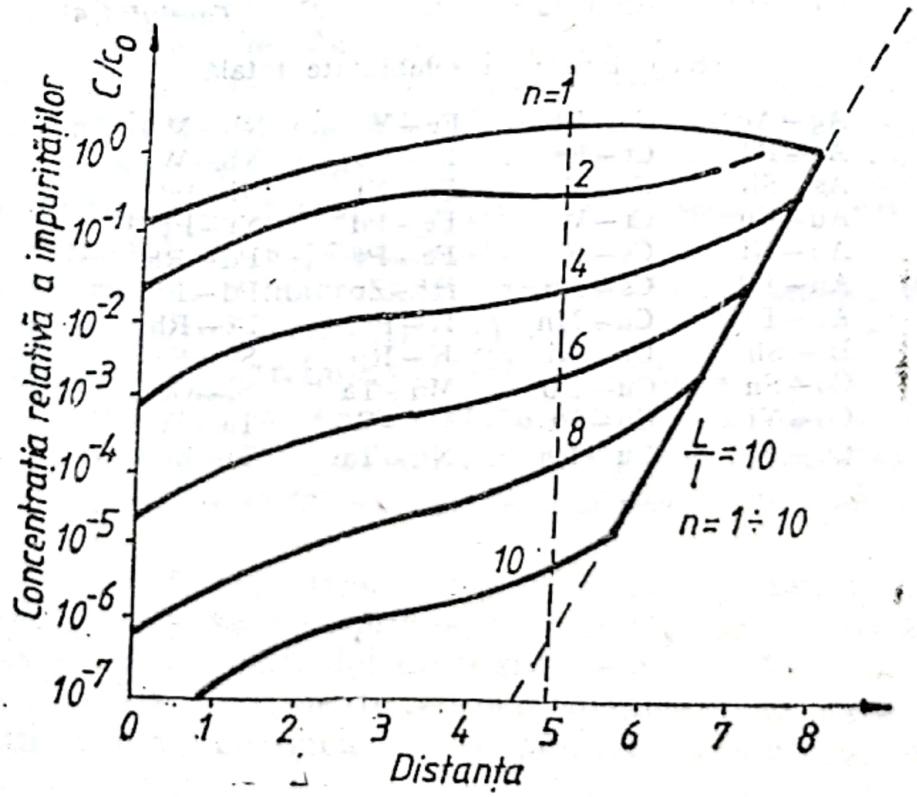


Fig. 1.37

Scanned with OKEN Scanner

sistemul cu coeficientul de distribuție $k = 0{,}1$ concentrația impurității în prima jumătate a barei se reduce de peste 100 ori după șase treceri și de aproape 1 000 000 ori după zece treceri. După un anumit număr de treceri se stabilește un regim staționar, corespunzător gradului maxim de purificare posibil, numit *distribuție ultimă*. Variația concentrației impurității în bara purificată la distribuția ultimă este dată de ecuația:

$$C_s(z) = Ae^{Bz} \tag{1.66}$$

în care constantele A și B sînt legate de parametrii procesului de topire zonară prin relațiile:

$$k_e = \frac{Bl}{e^{Bl} - 1} \tag{1.67}$$

și

$$A = \frac{C_0 Bl}{e^{Bl} - 1}$$

în care k_e este coeficientul efectiv de distribuție. Deci realizarea purificării prin topire zonară impune în mod deosebit asigurarea condițiilor 1 și 2, adică amestecarea energică a lichidului și deplasarea lentă a zonei topite.

Tabelul 1.6

Sisteme binare cu solubilitate totală

Ag—Au	Co—Pt	Fe—V	Nb—Mo
As—Pd	Cr—Fe	Fe—Co	Nb—W
As—Sb	Cr—Mo	Fe—Ni	Ni—Pd
Au—Cu	Cr—W	Fe—Pd	Ni—Pt
Au—Ni	Cs—K	Fe—Pt	Pd—Rh
Au—Pd	Cs—Rb	Hf—Zr	Pd—Pt
Au—Pt	Cu—Mn	K—Pt	Pt—Rh
Bi—Sb	Cu—Ni	K—Rb	Se—Fe
Co—Sn	Cu—Pb	Mo—Ta	Si—Ge
Co—Ni	Cu—Pt	Mo—W	Ta—W
Co—Pd	Cu—Rh	Nb—Ta	Ti—Zr

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 2

Metode fizice pentru studiul structurii corpurilor cristaline

2.1. MACROEXAMINAREA

Prin examinarea unei mostre cu ochiul liber sau cu ajutorul unei lupe, cu putere de mărire nu prea mare (de exemplu 5×) înțelegem ceea ce se numește *macroexaminare*. În ultimul timp macroexaminarea se face cu ajutorul unor microscoape stereoscopice, binoculare, cu măriri de pînă la 50×. În acest scop distanța dintre obiectul de examinat și lentila obiectiv este relativ mare, profunzimea aparatului este convenabilă, iar imaginea este stereoscopică. S-au construit microscoape de acest tip înzestrate cu lentile obiectiv cu „focar reglabil" sau cu distanță focală variabilă, care ne dau măriri cu variații continue. În acest fel se poate alege mărirea convenabilă situației concrete de lucru. Prin macroexaminare se pot obține informații folositoare din cercetarea suprafețelor de ruptură, din distribuția unui produs de coroziune într-o țeavă, din defectele de suprafață etc.

Pentru a realiza o macroexaminare cît mai concludentă trebuie îndeplinite următoarele condiții: 1) vederea examinatorului trebuie să fie bună; 2) obiectul trebuie să fie iluminat suficient și să nu se miște în timpul examinării; 3) examinatorul să fie capabil să interpreteze ceea ce vede; 4) orice înregistrare sau fotografie trebuie să indice clar poziția și orientarea zonei respective față de obiect, considerat ca întreg.

a) *Macroexaminarea prin atac cu acizi*. Prin acest procedeu se pot afla informații despre metodele de producere a unei piese: matrițare, forjare, sudare etc. și pot fi detectate defecte fizice care apar în urma operațiilor de matrițare, sudare, tratamente termice. Metoda aceasta poate fi privită ca nedistructivă numai dacă este examinată suprafața exterioară a obiectului.

Scanned with OKEN Scanner

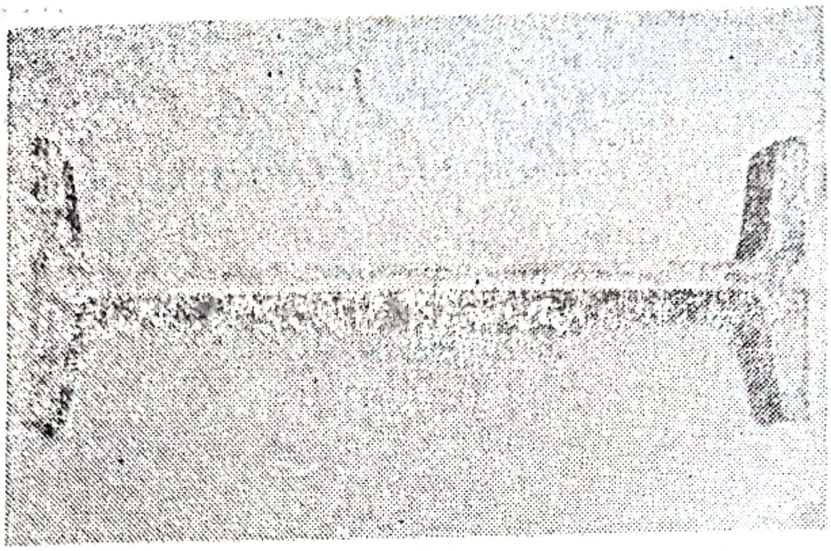


Fig. 2.1.

În figura 2.1 se arată liniile de curgere care rezultă în urma laminării la cald a unui profil de oțel atacat cu acizi. Aceste linii de curgere apar deoarece unele suprafețe sînt atacate de acid mai mult decît altele. Diferențele care apar pe probe, în urma atacului cu acizi, se pot datora schimbărilor în structura cristalină produse de prelucrările direcționale, de fazele de aliere și impuritățile insolubile, de prelucrările la rece și de prelucrările la cald.

Procedeul de macroanaliză cuprinde următoarele etape: 1) pregătirea suprafeței folosind hîrtie abrazivă foarte fină; 2) degresarea suprafeței; 3) aplicarea agentului atacant prin imersiune sau ungere; 4) spălarea cu apă; 5) spălare cu alcool metilic; 6) uscare în aer cald; 7) examinarea suprafeței.

Cîteva rețete de reactivi care pot fi utilizați în macroexaminare sînt:

A) Macroreactiv universal:

Acid clorhidric	38 cm^3
Acid sulfuric	12 cm^3
Apă	50 cm^3

Acest reactiv poate evidenția fisuri, zone călite și structuri rezultate în urma sudurilor. Se poate utiliza cald la temperatura de 90°C, timp de 15—45 minute sau rece timp de 2—4 ore.

B) Nital

Acid azotic	5 cm^3
Alcool etilic	95 cm^3

Se utilizează pentru evidențierea adîncimii de călire sau a grosimii stratului decarburat în oțel. Se aplică timp de 5 minute.

Scanned with OKEN Scanner

C) Persulfat de amoniu

Persulfat de amoniu	10 g
Apă	90 cm^3

Acest reactiv se utilizează pentru evidențierea granulației oțelului, a creșterii excesive a granulației și a recristalizărilor din suduri.

D) Reactivul Fry

Clorură de cupru	45 g
Acid clorhidric	180 cm^3
Apă	100 cm^3

Reactivul scoate în relief liniile de întindere din oțel datorate prelucrărilor la rece.

E) Apa regală diluată

Acid clorhidric	15 cm^3
Acid azotic	5 cm^3
Apa	100 cm^3

Se utilizează în cazul oțelurilor inoxidabile și austenitice

F) Amestecuri de acizi

Acid clorhidric	45 cm^3
Acid fluorhidric	15 cm^3
Acid azotic	15 cm^3
Apă	25 cm^3

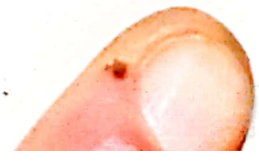
Se utilizează ca reactiv general pentru Al și aliajele sale.

G) Acid azotic

Acid azotic	40 cm^3
Apă	60 cm^3

Se utilizează pentru aliajele pe bază de Cu.

b) *Amprente cu sulf*. Metoda amprentei cu sulf se folosește pentru relevarea distribuției impurităților segregate în oțel sau fier prelucrat prin matrițare. Se bazează pe faptul că sulfurile reacționează cu acid diluat și eliberează hidrogenul sulfurat gazos. Acesta, la rîndul său, reacționează cu halogenurile din hîrtia fotografică pentru a da Ag și deci înnegrește local



Scanned with OKEN Scanner

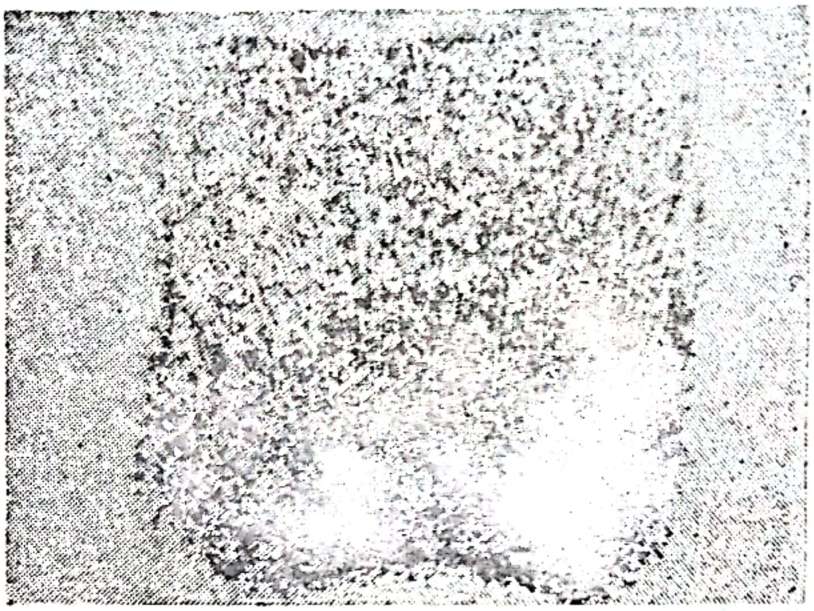


Fig. 2.2.

hîrtia fotografică. În figura 2.2 este prezentată o amprentă cu sulf realizată la o bară de fier. Se remarcă o concentrate a sulfurii spre centrul figurii.

Metoda amprentei cu sulf comportă următoarele etape: 1 — șlefuirea suprafeței cu hîrtie abrazivă foarte fină; 2 — curățirea și degresarea suprafeței; 3 — umectarea hîrtiei fotografice (bromate) în soluție de acid sulfuric 3% timp de 2 minute; 4 — se scoate hîrtia din acid, se îndepărtează excesul de acid și se aplică suprafața sensibilă (cu gelatină) a hîrtiei pe suprafața mostrei; 5 — eliminarea excesului de acid și aer, dintre hîrtie și mostră, cu ajutorul unui tampon sau a unui rulou; 6 — după un minut sau două se ridică un colț al hîrtiei pentru a vedea dacă s-a realizat amprenta; timpul necesar expunerii variază de la o probă la alta; 7 — îndepărtarea hîrtiei fotografice de pe mostră, spălare în apă timp de 3 minute și fixarea în soluție hipoacidă 20%, timp de 5 minute. 8 — spălare 15 minute cu apă și uscare.

Procesul se poate desfășura în laborator, fără a necesita neapărat o cameră obscură.

2.2. MICROSCOPIA METALOGRAFICĂ

După cum am arătat, examinarea adecvată a suprafeței unui metal poate dezvălui examinatorului multe lucruri interesante. Totuși examinarea straturilor interioare prin secționarea metalului și expunerea

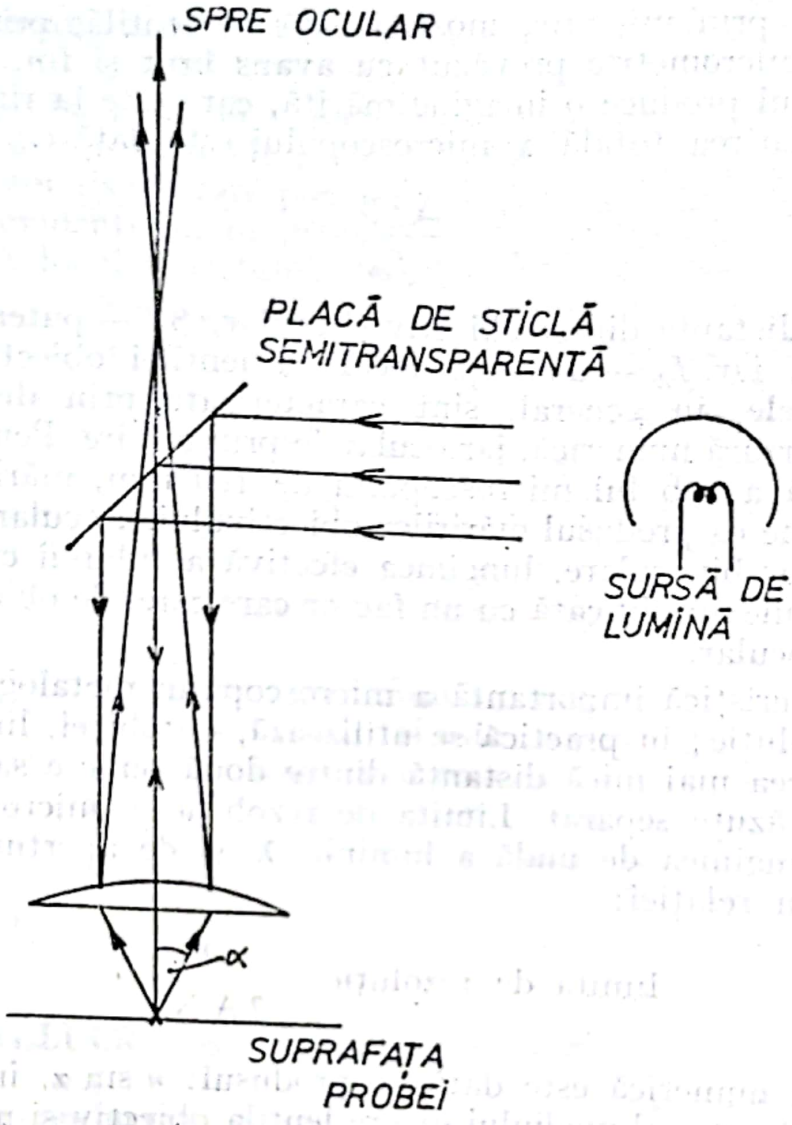


Fig. 2.3.

sa la microscop poate da mult mai multe informații despre trecutul unei probe, despre felul în care a fost realizată și despre tratamentul termic aplicat.

Metalele sînt opace la lumină, cu excepția secțiunilor extrem de subțiri. Din această cauză suprafețele mostrelor metalografice sînt examinate cu lumină reflectată. Pentru aceasta microscopul metalografic este prevăzut cu un sistem de iluminare (fig. 2.3) care direcționează lumina, prin lentila obiectiv, spre suprafața probei. Există și sisteme speciale care asigură o iluminare oblică a suprafeței probei.

Deasupra lentilei obiectiv se află un ocular (sau două la ansamblul binocular). Ocularul ocupă o poziție fixă față de obiectiv și focalizarea

Scanned with OKEN Scanner

se realizează prin mișcarea mostrei față de lentilă, prin intermediul unui șurub micrometric prevăzut cu avans brut și fin.

Obiectivul produce o imagine mărită, care este la rîndul ei mărită de ocular. Mărirea totală a microscopului este dată de relația:

$$\frac{\Delta \cdot \beta_{oc}}{f_{ob}}$$

unde Δ este distanța dintre obiectiv și ocular, β_{oc} — puterea de mărire a ocularului, iar f_{ob} — distanța focală a lentilei obiectiv.

Obiectivele, în general, sînt caracterizate prin distanță focală, mărire și apertură numerică, iar ocularele prin mărire. Pentru o lungime standardizată a tubului microscopului de 160 mm, mărirea microscopului se obține ca produsul măririlor obiectivului și ocularului. În cazul microscoapelor binoculare, lungimea efectivă a tubului crește, iar mărirea lor trebuie amplificată cu un factor care este, de obicei, marcat pe sistemul binocular.

O caracteristică importantă a microscopului metalografic este puterea de rezoluție; în practică se utilizează, de obicei, limita de rezoluție, adică cea mai mică distanță dintre două puncte sau linii obiect care pot fi văzute separat. Limita de rezoluție a microscopului este funcție de lungimea de undă a luminii: λ și de apertura numerică: A.N. conform relației:

$$\text{limita de rezoluție} = \frac{\lambda}{2\,\text{A.N.}}.$$

Apertura numerică este dată de produsul: $n \sin \alpha$, în care n este indicele de refracție al mediului dintre lentila obiectiv și mostră ($n = 1$ pentru aer și $n = 1{,}5$ pentru obiectivele de imersie în ulei), iar α este jumătatea unghiului conului de lumină care pătrunde în lentila obiectiv. (fig. 2.3).

2.2.1. PREGĂTIREA PROBEI PENTRU ANALIZĂ

Este foarte important să se acorde o atenție deosebită tehnicii de pregătire a probei pentru ca suprafața care va fi examinată la microscop să prezinte caracteristici reprezentative întregii mase de metal din piesă. Se consideră, spre exemplu, o bară metalică cu secțiunea transversală circulară. Proprietățile sale mecanice în direcția longitudinală diferă, în general, de cele în direcție transversală din cauza procesului de laminare. Din această cauză trebuie să se decidă care din cele două

Scanned with OKEN Scanner

secțiuni să fie analizate la microscop; indicat este să fie examinate ambele.

Dacă o probă prezintă defecte (fisuri) de suprafață, suprafața ar trebui tăiată în așa fel încît prin analiză să fie dezvăluite structurile adiacente acestor fisuri, care pot evidenția unele trăsături specifice. Fisurile pot fi evidențiate, în prealabil, cu ajutorul unor oxizi speciali, care reliefează locul defectului.

Pregătirea probei pentru analiză metalografică necesită tăierea unui număr minim de suprafețe care, în același timp, să asigure furnizarea informațiilor necesare. Operațiunea de tăiere este foarte delicată deoarece este necesar să se obțină suprafețe, pe cît posibil, nederanjate din punct de vedere mecanic, și termic. Mostrele din materiale moi pot fi tăiate cu ajutorul unui fierăstrău sau la strung, iar cele tari numai cu pastile de carborund sau diamant, pe cale electrochimică sau prin scînteie electrică. Întotdeauna în timpul tăierii trebuie asigurată o răcire adecvată.

În urma tăierii trebuie să se obțină o mostră care în operațiunile ulterioare să fie ușor de mînuit. Ideal este ca aceasta să fie de 3—4 cm diametru și groasă de 1,5—2 cm, pentru a putea fi montată într-un suport special din plastic. Suportul de plastic se prelucrează prin încălzire pentru a-i da forma piesei. Dacă temperatura de prelucrare afectează structura materialului probei, atunci se pot utiliza rășini care pot fi prelucrate la rece.

2.2.2. PRELUCRAREA SUPRAFEȚEI DE ANALIZAT

Suprafața prelucrată brut pe care o avem de examinat trebuie pregătită prin răzuire și apoi prin șlefuire. Răzuirea se poate face cu ajutorul unei hîrtii abrazive fine pe care se pun cîteva picături de apă, pînă cînd se înlătură urmele de tăiere. Apoi se spală mostra și se freacă cu hîrtie abrazivă din ce în ce mai fină, de fiecare dată rotindu-se proba cu 90° față de direcția de răzuire anterioară. În final suprafața mostrei va corespunde granulației celei mai fine dintre hîrtiile abrazive folosite.

Șlefuirea se face prin ținerea suprafeței mostrei în contact cu un disc rotitor prevăzut cu o îmbrăcăminte specială, impregantă cu pastă de șlefuit și stropită din timp în timp cu un lichid adecvat. O pastă adecvată șlefuitului se obține din praf de diamant solvit în alcool alb. Șlefuirea se consideră terminată atunci cînd zgîrieturile sau urmele lăsate de răzuire au dispărut. Acest proces de șlefuire nu este pe deplin elucidat, dar se crede că pe suprafața de șlefuit are loc o înmuiere termică, la scară fină, a zonelor mai înalte. În sprijinul acestei afirmații stă

Scanned with OKEN Scanner

faptul că multe din materialele utilizate cu succes la șlefuire au puncte înalte de topire (diamantul, alumina, magnezita).

O altă metodă de șlefuire este electroșlefuirea, în care caz mostra constituie anodul unei băi electrolitice. Această metodă prezintă unele caractcristici specifice legate de metalul sau aliajul pe care îl avem de examinat. Mostra astfel șlefuită, trebuie spălată într-un tanc de curățire ultrasonică, suprafața spălată cu alcool și uscată în aer cald. După aceasta mostra se așează într-o montură specială de plastic, astfel încît suprafața șlefuită să fie paralelă cu masa microscopului.

2.2.3. EXAMINAREA SUPRAFEȚEI NEATACATE

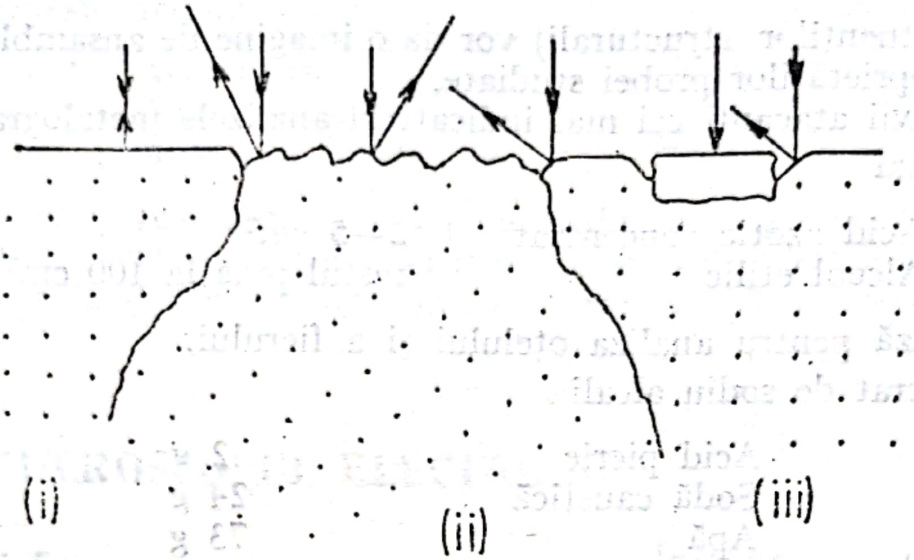
Se plasează mostra pe măsuța microscopului metalografic, se potrivește iluminarea și se utilizează la început un obiectiv cu putere de mărire joasă, care apoi poate fi mărită prin schimbarea obiectivului. În stare neatacată se poate identifica prezența incluziunilor nemetalice ca: sulfura de Mn în oțel, zgura etc., defecte ca: fisuri și găuri de suflare (turnare), grafit și faze secundare, care diferă din punct de vedere al culorii sau capacității de a reflecta lumina (comparativ cu materialul de bază), ca de exemplu: siliciul în aliajele de aluminiu și oxidul de cupru în aliajele de cupru.

2.2.4. INTERPRETAREA STRUCTURII ATACATE

Prin acțiunea reactivilor se realizează atacul chimic sau electrochimic asupra suprafeței șlefuite a mostrei. Ca urmare unele regiuni ale suprafeței sînt mai mult atacate decît altele, astfel încît pe suprafață apar contraste care pot fi observate la microscopul metalografic. Din figura 2.4 se vede că, în cazul suprafeței lustruite, lumina din microscop se reflectă de pe suprafața plană șlefuită înapoi în microscop. În acest caz nu vor exista diferențe de contrast decît cele datorate culorii sau umbrelor de pe suprafață.

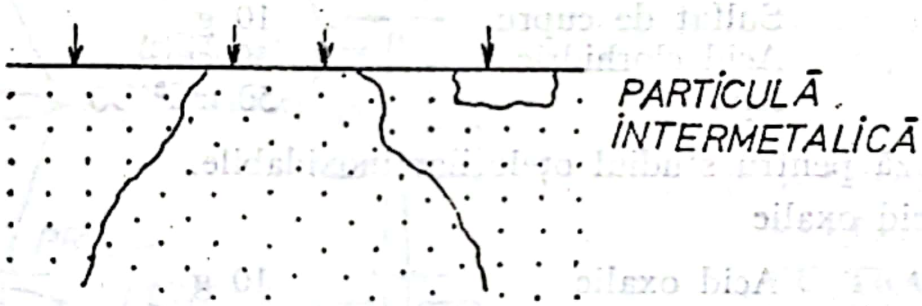
Din figura 2.5 se poate constata acțiunea diferențiată a agentului atacant pe suprafața șlefuită: granulele aflate la frontierele dintre structuri și la limitele cu particulele intermetalice sînt vulnerabile la atacul agentului și astfel în aceste zone se formează mici șanțuri. Cînd mostra este examinată la microscop, zonele atacate vor reflecta lumina sub anumite unghiuri față de axa microscopului, de fapt în afara lentilei obiectiv, astfel încît aceste regiuni (frontierele dintre structuri, limitele cu particulele intermetalice și structura (ii)) apar întunecate în imaginea finală.

Scanned with OKEN Scanner



SECȚIUNE PRIN SUPRAFAȚA ATACATĂ

Fig. 2.4.



SECȚIUNE PRIN SUPRAF. ... LUSTRUITĂ

Fig. 2.5.

Succesul operațiunii de analiză cere o degresare atentă a piesei și o spălare intensă a suprafeței șlefuite, aplicarea agentului atacant, spălarea după atac, inclusiv cu alcool, urmată de uscarea cu aer cald, pentru a se obține o suprafață fără pete. În continuare operatorul metalografist va căuta să identifice fazele și particulele intermetalice prezente în microstructură, mărimea și forma granulelor, volumele relative ale constituenților și distribuția lor. Astfel operatorul își poate forma o opinie asupra metodelor de obținere și de tratament termic aplicat probei și asupra proprietăților mecanice pe care le poate avea structura examinată.

Aceste concluzii, corelate cu cele care rezultă din testele mecanice de duritate și microduritate (în urma cărora se pot cunoaște valorile duri-

Scanned with OKEN Scanner

tăţii constituenţilor structurali) vor da o imagine de ansamblu a structurii şi proprietăţilor probei studiate.

Reactivii atacanţi cei mai indicaţi în analizele metalografice sînt:

A) Nital

Acid azotic concentrat	2—5 cm^3
Alcool etilic	restul pînă la 100 cm^3

Se utilizează pentru analiza oţelului şi a fierului.

B) Picrat de sodiu alcalin

Acid picric	2 g
Sodă caustică	24 g
Apă	73 g

Oţelurile se fierb în reactiv timp de 10 minute, se spală în apă şi se usucă. În urma atacului carburile se înnegresc.

C) Reactivul lui Marble

Sulfat de cupru	10 g
Acid clorhidric	50 cm^3
Apă	50 cm^3

Se utilizează pentru studiul oţelurilor inoxidabile.

D) Acid oxalic

Acid oxalic	10 g
Apă	100 cm^3

Se foloseşte la atacul electrolitic al oţelurilor inoxidabile austenitice. Proba se montează la anodul unei cuve electrolitice căreia i se aplică o tensiune de 6 V timp de 20 secunde. Distanţa pînă la catod trebuie să fie de aproximativ 2 cm.

E) Clorura ferică.

Clorură ferică	10 g
Acid clorhidric	15 cm^3
Apă	100 cm^3

Se utilizează pentru cupru şi aliajele sale.

F) Persulfat de amoniu

Persuflat de amoniu	10 g
Apă	100 cm^3

Se foloseşte numai în stare proaspăt preparat pentru atacul lamelor.

Scanned with OKEN Scanner

G) Amestecuri de acizi

Acid nitric	5 cm^3
Acid clorhidric	2 cm^3
Apă	100 cm^3

Se utilizează ca reactant general pentru aluminiu și aliajele sale.

În afara acestor reactivi mai există o serie de alți agenți atacanți, specifici, utilizați pentru identificarea constituenților structurali individuali.

2.3. MICROSCOPUL ELECTRONIC

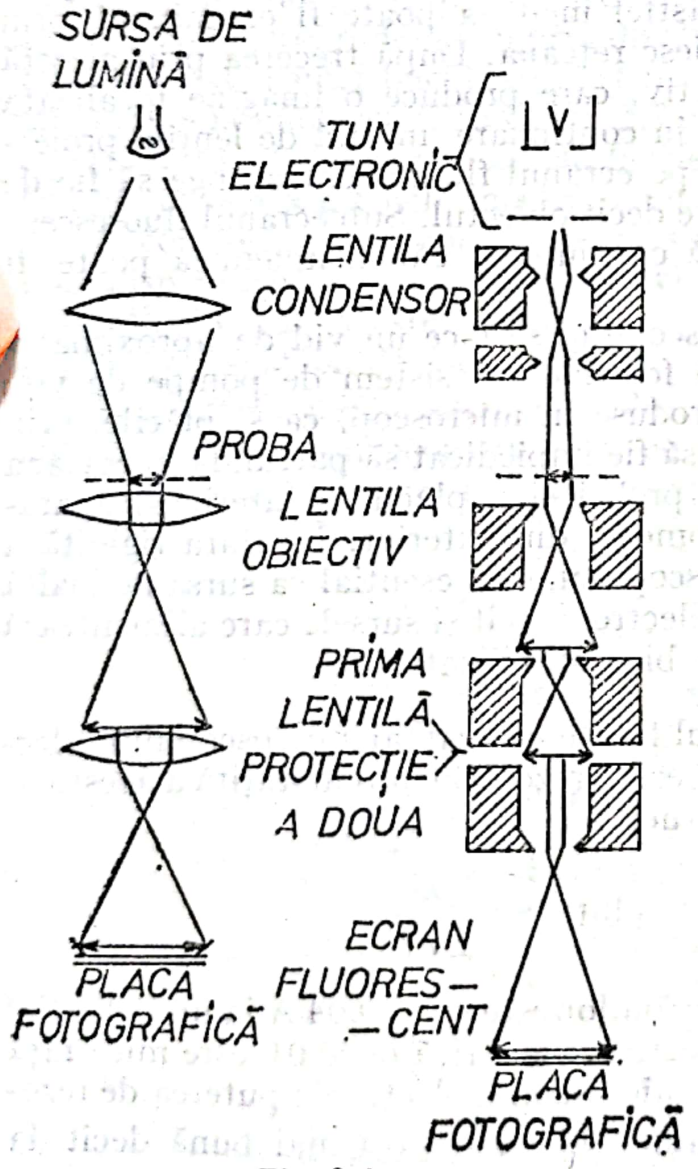


Fig. 2.6.

Instrumentele a căror funcționare este asemănătoare cu a microscopului optic, dar care utilizează în locul luminii fascicule de electroni, sînt cunoscute sub denumirea de microscoape electronice.

2.3.1. MICROSCOPUL ELECTRONIC CU TRANSMISIE

Acest instrument se numește astfel deoarece electronii trec prin mostră. Microscopul electronic cu transmisie este asemănător microscopului optic, iar comparația între alcătuirea și funcționarea lor este prezentată în fig. 2.6. Principalele deosebiri între cele două instrumente sînt: lumina este înlocuită de fasciculul de electroni, lentilele de sticlă sînt înlocuite cu lentile magnetice și, deoarece ochiul nu este sensibil la electroni,

Scanned with OKEN Scanner

înregistrarea finală în microscopul electronic se face cu ajutorul unui ecran fluorescent.

Microscopul electronic funcționează astfel: electronii de la filamentul de tungsten încălzit sînt accelerați spre placa anodică sub influența unei diferențe de potențial mare (100 kV) aplicată între filament și placa anodică. Tunul electronic se comportă ca o „valvă" deoarece controlul numărului de electroni din fascicul se realizează prin ajustarea potențialului ecranului catodic față de filament. Fasciculul electronic trece prin diafragma anodului și este concentrat de lentila condensator pentru a da un fascicul focalizat pe mostră. Alinierea fasciculului față de probă se face fie prin deplasare mecanică și înclinarea tunului electronic, fie cu ajutorul unor cîmpuri electrostatice și electromagnetice care acționează sub lentila condensoare. De obicei proba este plasată pe o mică rețea de site din cupru, astfel încît ea poate fi examinată prin spațiile dintre firele care alcătuiesc rețeaua. După trecerea prin mostră electronii ajung în lentila obiectiv, care produce o imagine focalizată și mărită. Această imagine este, în continuare, mărită de lentila proiector, astfel încît imaginea finală pe ecranul fluorescent ajunge să fie de aproximativ 500 000 ori mai mare decît obiectul. Sub ecranul fluorescent se plasează o cameră fotografică cu ajutorul căreia imaginea poate fi înregistrată.

În coloana sau tubul microscopului se face un vid de aproximativ $0{,}75 \cdot 10^{-5}$ mbar (sau 10^{-5} torr) folosind un sistem de pompe de vid.

Probele de studiat sînt introduse în microscop, ca și plăcile, prin niște orificii speciale, încît aerul să fie împiedicat să pătrundă în coloana microscopului. Pentru mișcarea probei și a plăcii în interiorul aparatului, acesta este prevăzut cu comenzi din exterior. În afara rigidității mecanice necesară tubului microscopului, este esențial ca sursa de înaltă tensiune care alimentează tunul electronic, cît și sursele care alimentează lentilele magnetice, să fie foarte bine stabilizate.

a) *Puterea de rezoluție*. Costul foarte ridicat al microscopului electronic se poate justifica prin puterea de rezoluție îmbunătățită a acestuia, față de microscopul optic. Întrucît:

$$\text{limita de rezoluție} = \frac{\lambda}{2NA}$$

iar lungimea de undă atașată electronilor este de $\approx 0{,}04$ Å la un potențial de accelerare de 100 kV (deși apertura numerică de 0,01 este mică față de cazul unei lentile de sticlă), la microscopul electronic puterea de rezoluție este de aproximativ 2 Å, adică de $\sim 10^3$ ori mai bună decît la microscopul optic.

Scanned with OKEN Scanner

b) *Pregătirea probei*. Deoarece electronii nu pot trece prin metale, cu excepția straturilor foarte subțiri, cele mai mari dificultăți în acest caz se întîmpină la pregătirea probelor. Se întîlnesc mai multe tehnici de preparare a mostrelor, dar noi ne vom limita la prezentarea a două dintre acestea.

Replica cu carbon. O suprafață pregătită, de exemplu atacată și curățată de impurități, sau o suprafață de ruptură se plasează într-o cameră cu vid, în care la distanța de aproximativ 2 cm se găsesc doi electrozi de carbon care pot veni în contact ușor. În cameră se realizează un vid înaintat și apoi se trece un curent puternic prin electrozi. Are loc o evaporare a carbonului și depunerea acestuia pe toate suprafețele, inclusiv pe probă. Cînd grosimea stratului depus este suficientă (se apreciază vizual) mostra este scoasă din camera de vid. Replica cu carbon a suprafeței poate fi detașată prin dizolvarea chimică a metalului la interfață, detașarea unei bucăți de carbon cu o amprentă din mostră și examinarea ei la microscop. În figura 2.7 este prezentată o replică cu carbon a perlitei din oțel, din care se văd fazele alternative de ferită și cementită (mărire 25 000 ×). Unele mostre, cum sînt de exemplu cele din oțeluri aliate, conțin faze sau compuși care sînt mai puțin solubili decît matricea. Prin procedee de atacare potrivite se poate produce o replică de extracție în care aceste particule, de exemplu carburile, rămîn încorporate în pelicula de carbon și pot fi identificate.

Tehnici cu folii subțiri electrolitice. Dacă o mostră este introdusă într-un aparat electrocoroziv și se continuă electrocorodarea pînă cînd se produc o serie de găuri în probă, atunci metalul din dreptul acestor

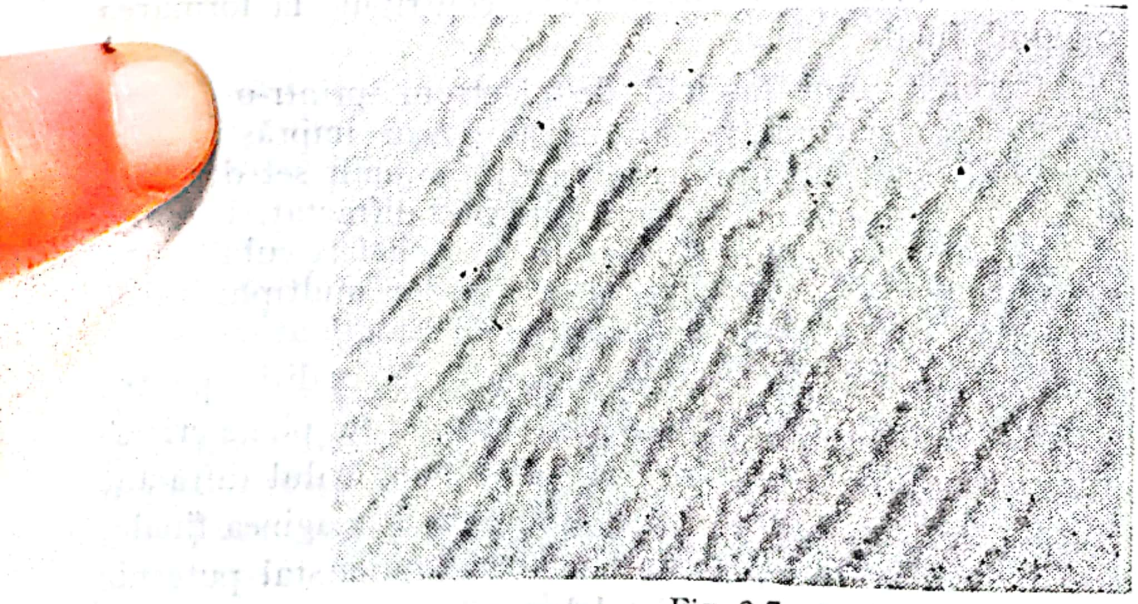


Fig. 2.7

Scanned with OKEN Scanner

găuri poate deveni transparent pentru fasciculul de electroni. O variantă modernizată a acestei metode o constituie tehnica sau metoda cu disc, în cadrul căreia o mostră sub forma unui disc, cu același diametru cu al rețelei de Cu a microscopului (de exemplu de 3 mm), este plasată la anodul unei cuve electrolitice. Discul este bombardat din ambele părți cu jeturi de electrolit pînă cînd în centrul său apare o gaură prin care poate trece lumina. Mostra este apoi spălată și uscată și examinată la micrscop.

c) *Contrastul imaginii.* Pentru a putea explica cum se obține o imagine în microscopul electronic trebuie să luăm în considerație efectul pe care îl are proba asupra electronilor atunci cînd aceștia trec prin ea. Interacțiunea dintre atomii probei și electroni se traduce printr-o împrăștiere a electronilor care poate fi o împrăștiere elastică sau o împrăștiere neelastică.

În primul caz electronii își schimbă direcția de mișcare, fără să piardă din viteză, iar în al doilea caz ei pierd din viteză și de aceea își măresc lungimea de undă asociată. În cazul mostrelor amorfe sau necristaline, cum sînt replicile cu carbon, lărgimea împrăștierii depinde de numărul atomic al atomilor mostrei și de grosimea sa. Din această cauză variațiile în grosime pe suprafața examinată duc la schimbări de intensitate în imaginea finală, așa cum se poate observa și din fig. 2.7. Majoritatea electronilor suferă împrăștieri neelastice însoțite de pierderi de energie, din care cauză lungimea de undă asociată lor se apropie de cea caracteristică luminii albe. Întrucît lentilele electronice au o aberație cromatică în același fel ca și lentilele de sticlă, înseamnă că electronii nu se focalizează toți în același plan. Acest lucru contribuie la formarea contrastului imaginii finale.

Să studiem trecerea unui fascicul de electroni printr-o probă cristalină. În acest caz electronii vor fi transmiși sau împrăștiați de planele atomice. Dacă electronii împrăștiați de un anumit set de plane paralele sînt în fază, se obține un fascicul puternic difractat. Din figura 2.8 se vede că dacă fasciculul (*1*) este în fază cu fasciculul (*2*) și dacă diferența de drum: $AB + BC = 2d \sin \theta$ este un multiplu întreg al lungimii de undă λ: $n\lambda = 2d \sin \theta$ (condiția lui Bragg) atunci se va obține o figură de difracție. Dacă se înclină mostra, condiția pentru reflexia Bragg poate fi îndeplinită pentru un anumit set de plane cristalografice, în orice cristal considerat separat. Dacă fasciculul difractat este intens. fasciculul nedifractat, din care se formează imaginea finală, va fi slăbit în mod corespunzător și astfel imaginea unui cristal puternic difractat va fi întunecată față de a cristalelor adiacente.

Scanned with OKEN Scanner

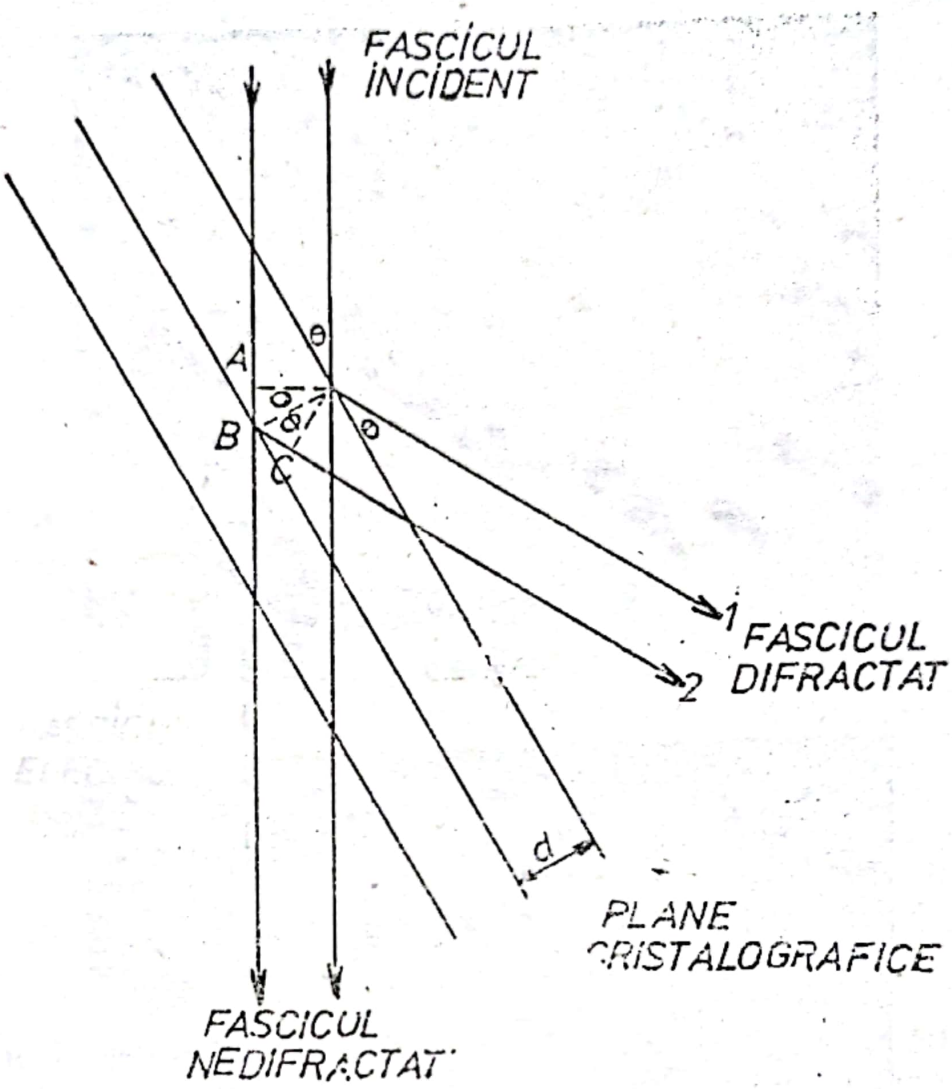


Fig. 2.8

Dacă într-un cristal există o particulă de precipitat, atunci aceasta constituie de fapt un cristal separat cu o valoare diferită a distanței interplanare d. Astfel, condiția lui Bragg va diferi față de cristalul inițial și în locul respectiv va rezulta un contrast. În figura 2.9 este prezentată imaginea de difracție a unui aliaj de Al cu 4% C tratat: călit și îmbătrînit timp de 50 h la 200°C, în care se remarcă unele particule (incluziuni) cu contrast puternic (mărire 40 000 ×). De asemenea, în apropierea unei dislocații, planele reticulare sînt ușor înclinate dînd o schimbare locală a unghiului θ și un efect de contrast care evidențiază prezența dislocației. În figura 2.10 este prezentată imaginea de difracție a dislocațiilor dintr-un aliaj de Al-Zn-Mg la o mărire de 35 000 ×.

În concluzie se poate spune că într-o imagine de difracție obținută cu ajutorul microscopului electronic contrastul depinde de grosimea probei, orientarea planelor reticulare și distanța interplanară.

Scanned with OKEN Scanner

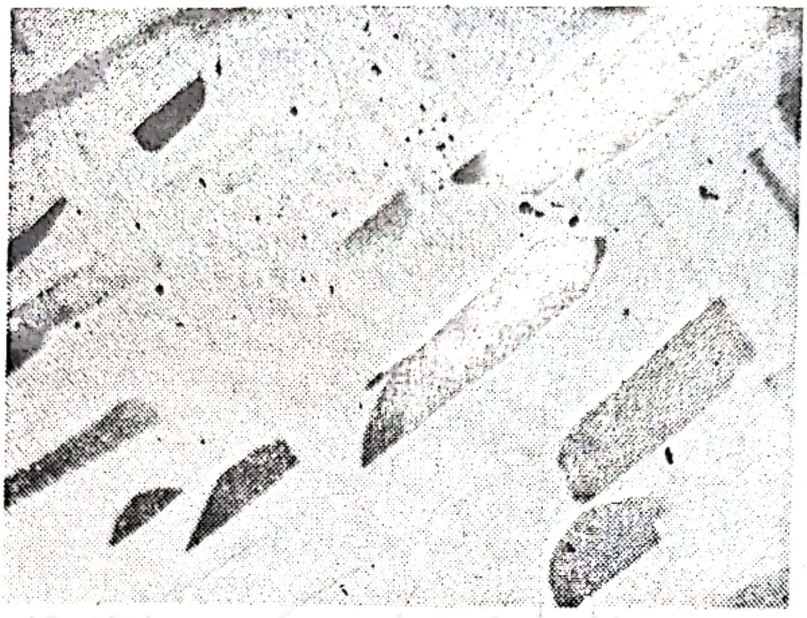


Fig. 2.9

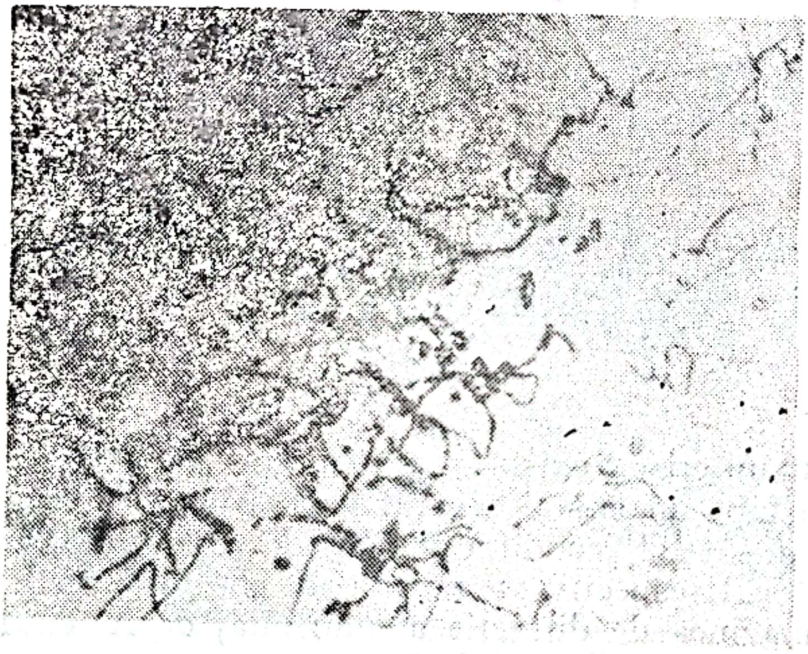


Fig. 2.10

2.4. MICROSCOPUL ELECTRONIC CU BALEIAJ

În figura 2.11 este prezentată schema de principiu a unui microscop electronic cu baleiaj. Acesta se compune din tunul electronic și lentilele condensoare, care sînt asemănătoare celor de la microscopul cu trans-

Scanned with OKEN Scanner

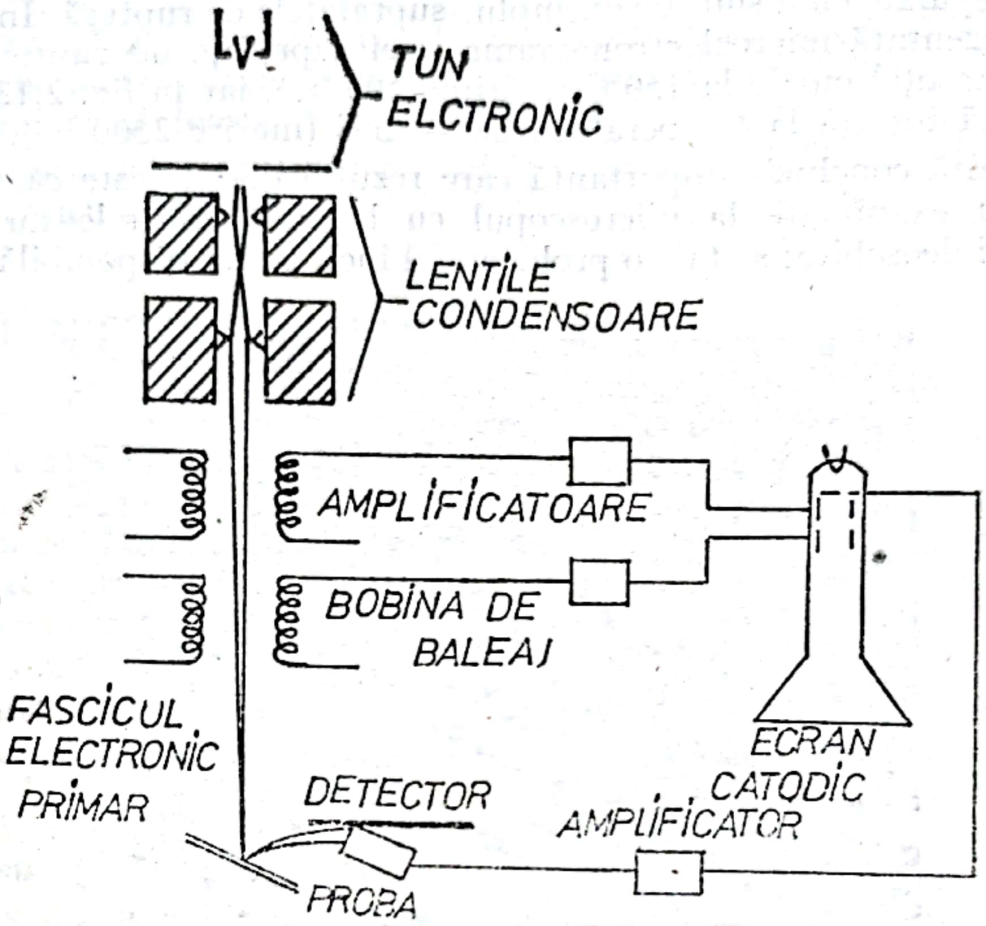


Fig. 2.11

misie, cu deosebire că potențialul accelerator nu depășește 50 kV. Fasciculul electronic condensat trece prin două perechi de bobine de baleiaj și apoi cade pe probă. Bobinele de baleiaj au rolul de a produce un rastru mic pe probă și, în același timp, un al doilea rastru pe ecranul tubului catodic. Electronii reflectați de mostră sînt colectați de un detector, amplificați și retrimiși în tubul catodic, controlînd astfel intensitatea fasciculului din tub. În acest fel explorînd suprafața mostrei, cu ajutorul fasciculului electronic, putem obține pe ecran imaginea acesteia. Microscopul este prevăzut cu un echipament care realizează un vid înaintat în interiorul său și cu dispozitive pentru deplasarea probei.

Mărirea microscopului cu baleiaj depinde de raportul dintre mărimea rastrului realizat pe probă și cel de pe ecran. Această mărire poate fi modificată cu ajutorul amplificatoarelor intermediare din microscop.

Avantajul major al microscopului cu baleiaj constă în aceea că imaginea este construită pată cu pată, pe măsură ce fasciculul electronic explorează mostra. Aceasta face ca și profunzimea aparatului să fie foarte bună. Din acest motiv la acest microscop se pot examina mostre cu supra-

Scanned with OKEN Scanner

fețe neregulate cum sînt, de exemplu, suprafețele de ruptură. În fig. 2.12 este prezentată microelectronograma unei suprafețe de ruptură a unei probe din oțel moale la 150°C (mărire 2500 ×), iar în fig. 2.13 aceeași suprafață testată la temperatura de —75°C (mărire 2500 ×).

O altă concluzie importantă care rezultă de aici este că, pentru a putea fi examinate la microscopul cu baleiaj, mostrele nu necesită pregătiri deosebite: se taie o probă astfel încît să fie disponibilă o supra-

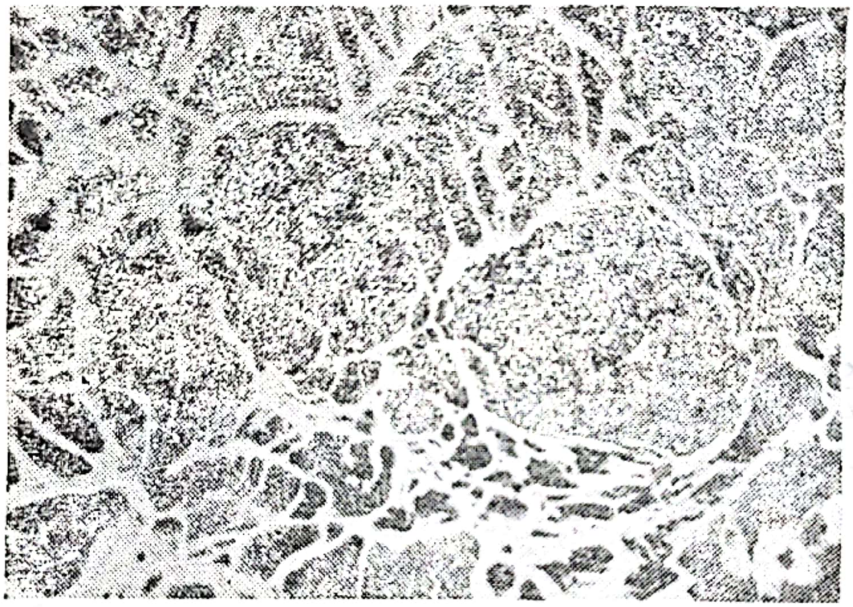


Fig. 1.12

Fig. 2.13

Scanned with OKEN Scanner

față degresată de aproximativ 1 cm². Probele neconductoare trebuie făcute conductoare dacă se depune, prin evaporare în vid, pe suprafața lor a unui strat foarte fin de aur.

Rezoluția microscopului cu baleiaj este aproximativ egală cu diametrul fasciculului electronic.

2.4.1. MICROSCOPUL ELECTRONIC CU BALEIAJ CU TRANSMISIE

Dacă se prepară o probă foarte subțire și plasăm detectorul sub ea, în microscopul cu baleiaj (fig. 2.11) se poate obține o imagine cu baleiaj în transmisie. În acest caz, fasciculul electronic transmis trebuie amplificat pentru a putea genera o imagine pe ecranul fluorescent pentru că, dacă nu sînt electroni suficienți, imaginea este prea slabă pentru a putea fi observată. Acest dezavantaj se înlătură prin prepararea unor mostre foarte subțiri sau prin mărirea puterii de penetrație a fasciculului electronic prin ridicarea potențialului tunului electronic la aproximativ 1 MV (procedeul este foarte scump!). Totuși, în microscopul electronic cu baleiaj cu transmisie orice electron care atinge detectorul poate asigura generarea unui semnal ce poate fi procesat și astfel înregistrările se pot face și de la probe relativ groase, cu potențiale de accelerare relativ scăzute.

2.4.2. ALTE INFORMAȚII FURNIZATE DE MICROSCOPIA CU BALEIAJ

Atunci cînd un fascicul de electroni este trimis pe o probă, în afara electronilor reflectați și transmiși se pot produce și radiații X sau fenomene de luminiscență.

Radiațiile X apar în urma bombardării materialului cu electroni de energie înaltă și sînt caracteristice atomilor bombardați. Analizînd aceste radiații se pot determina elementele prezente în probă. Această analiză se poate face în două moduri:

a) Cu ajutorul unui spectrograf dispersiv de unde în care radiațiile X sînt filtrate cu ajutorul unui monocromator cu cristal curbat, astfel încît este lăsată să treacă numai lungimea de undă a radiației X care ne interesează. Acest mod de analiză este avantajos pentru efectuarea unei bune analize cantitative și pentru detectarea elementelor luminiscente. Dezavantajul metodei constă în aceea că elementele care ne inte-

Scanned with OKEN Scanner

resează trebuie cunoscute dinainte și pot fi măsurate numai singular (la același cristal).

b) Cu ajutorul unui sistem dispersiv de energie în care radiațiile X cad asupra unui semiconductor de siliciu, care va genera un curent electric a cărui intensitate va fi proporțională cu energia radiațiilor X. Impulsurile de curent foarte scurte, declanșate de radiațiile X, sînt amplificate și trimise la un analizor multicanal, care ne dă pe ecranul unui tub catodic o diagramă a tuturor energiilor primite. Fiecare vîrf de pe diagramă reprezintă o linie de radiații X, caracteristică unui anumit element. În acest mod sistemul indică simultan toate elementele prezente în probă și deci printr-o etalonare prealabilă se poate face analiza cantitativă.

În cazul microscopului electronic cu transmisie, fasciculul electronic poate fi redus ca diametru astfel încît el să cadă numai asupra unei particule care ne interesează. Aceasta se poate realiza cu ajutorul unei minilentile condensoare suplimentare care reduce fasciculul pînă la mai puțin de 1000 Å în diametru. Astfel se poate face analiza unor cantități foarte mici de material.

2.4.3. INSTRUMENTE HIBRIDE

Instrumentele de analiză descrise mai sus pot fi combinate pentru a se realiza aparate de analiză extrem de sensibile. Cu ajutorul unor asemenea instrumente hibride se pot obține următoarele aparate:

1) microscoape electronice cu o mare putere de mărire;
2) microscoape electronice cu baleiaj pentru informații topografice;
3) microscoape electronice cu baleiaj pentru secțiuni groase;
4) date, din studiul radiațiilor X, cu privire la distribuția elementelor într-o probă;
6) analiza chimică a volumelor foarte mici.

Aceste aparate permit să se obțină: date cu privire la identificarea și orientarea cristalelor probei, date cu privire la distribuția elementelor într-o probă, analize chimice ale volumelor foarte mici etc.

2.5. HOLOGRAFIA

Holografia este o metodă de înregistrare a imaginilor, care nu utilizează numai intensitatea și lungimea de undă a luminii reflectate de pe obiecte, ci și faza acesteia. Prin această metodă se pot înregistra și cele mai mici deformații, din care cauză ea este folosită cu deosebit succes și în defectoscopia nedistructivă.

Scanned with OKEN Scanner

2.5.1. SURSA DE LUMINĂ

Pentru a se putea utiliza faza luminii reflectate de obiecte sursele de lumină utilizate în holografie trebuie să emită radiații cu o anumită valoare, bine determinată, a fazei. Laserul este o sursă de lumină care îndeplinește această condiție, întrucît, după cum se știe, acesta emite lumină coerentă. Lungimea de undă este o mărime caracteristică fiecărui tip de laser. De exemplu: laserul He-Ne emite $\lambda = 6328$ A; laserul cu rubin emite $\lambda = 6943$ A; laserul cu neodim emite $\lambda = 10\,600$ Å;

În funcție de mediul care produce efectul laser putem vorbi despre laserul cu gaz (He-Ne), laserul cu cristal (laserul cu rubin) sau de laserul cu mediu solid (Ga-As).

2.5.2. METODA DE EXPUNERE A PROBEI

Se știe că atunci cînd într-un punct se întîlnesc două unde coerente, ele interferă. Atunci cînd cele două unde trec simultan prin amplitudinea maximă, simultan prin zero ș.a.m.d. interferența va fi constructivă și intensitatea rezultantă va crește (fig. 2.14). Cînd oscilațiile celor două unde ating simultan amplitudinea maximă, dar în sensuri contrare și trec simultan prin starea de amplitudine zero (fig. 2.15)

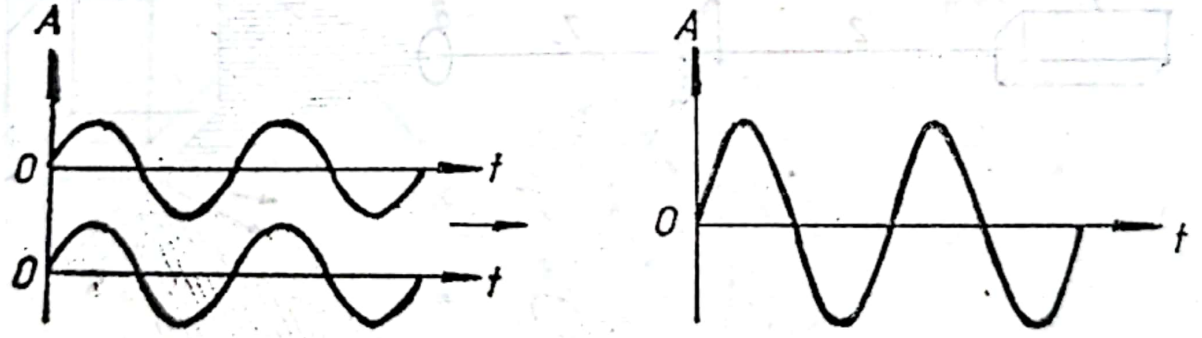


Fig. 2.14

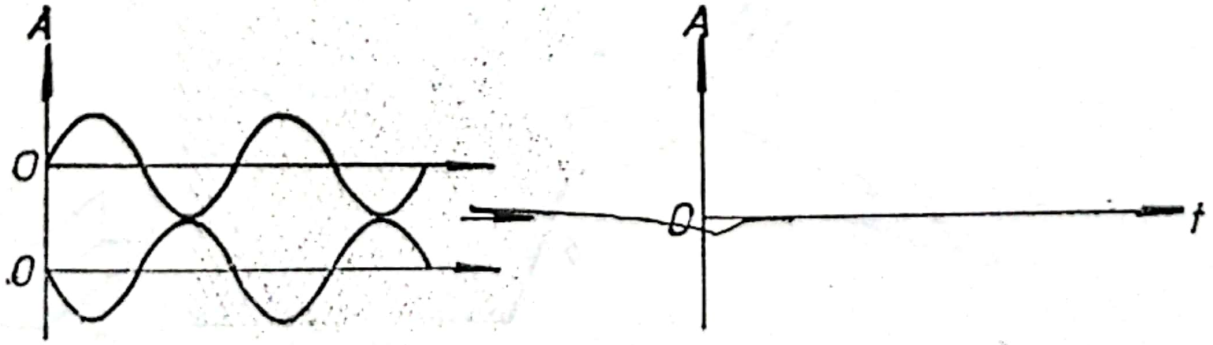


Fig. 2.15

Scanned with OKEN Scanner

interferența va fi distructivă. Cele două unde se anulează reciproc și va rezulta extincția.

Evident că dacă două unde luminoase monocromatice sînt compuse, se pot produce toate stările intermediare, de la starea de intensitate maximă pînă la zero, funcție de valorile diferenței de drum a celor două unde.

În figura 2.16 este arătat principiul metodei de expunere holografică. Laserul *1* emite un fascicul luminos coerent *2* care este, în parte, transmis și în parte reflectat de o oglindă semitransparentă *3*. Fasciculul reflectat *4*, numit și fascicul de referință, este proiectat printr-o lentilă *5* pe emulsia fotografică *6*. Fasciculul transmis *7*, denumit și fascicul obiect, este trecut printr-o lentilă *8* care determină iluminarea completă a obiectului de examinat *9*. Din fiecare punct de pe obiect lumina este reflectată în toate direcțiile și de aceea raze reflectate de pe obiect *10* ajung și pe materialul fotografic.

Fiecarei raze reflectată de obiect și care ajunge pe emulsia fotografică i se asociază o rază din fasciculul de referință. Cele două raze fiind coerente interferă, generind puncte de minim sau maxim de intensitate, în funcție de valoarea diferenței de drum. În acest fel după pre-

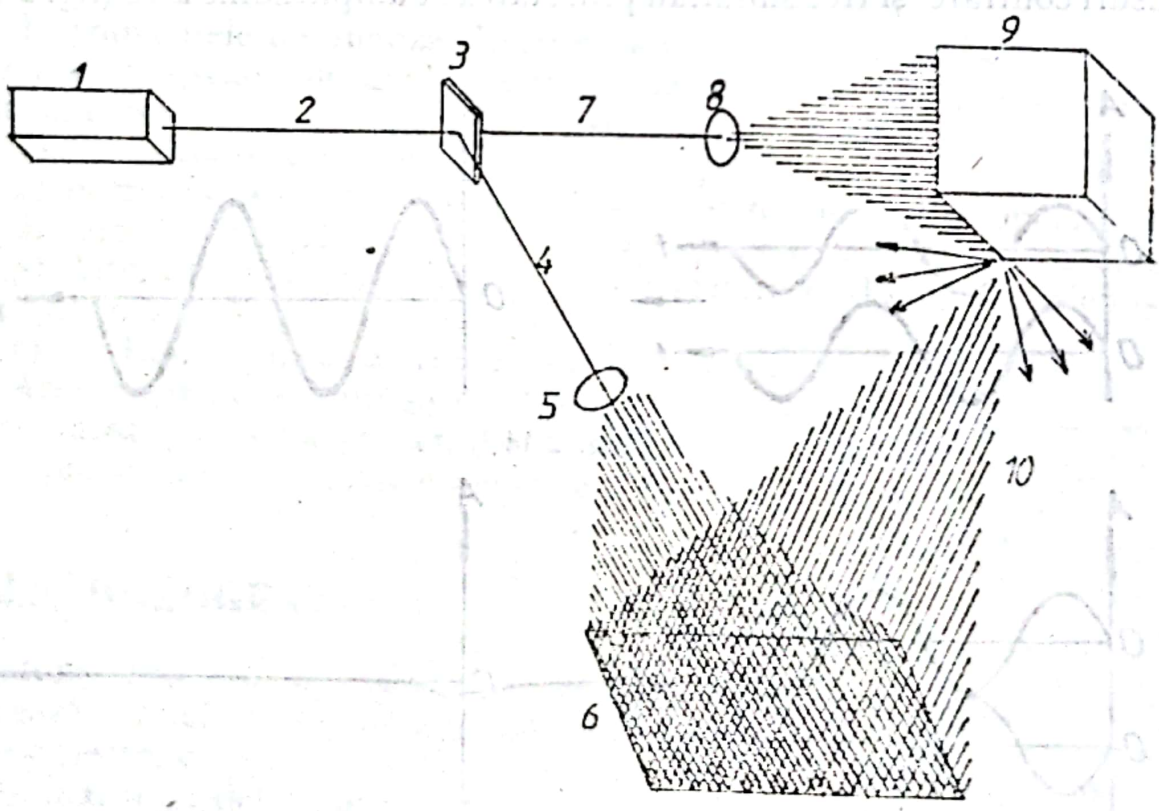


Fig. 2.16

Scanned with OKEN Scanner

lucrarea materialului fotografic rezultă o imagine cu zone de intensitate mai mare sau mai mică, imagine care este numită *hologramă* (fig. 2.17).

Imaginea de pe hologramă poate fi folosită pentru reconstrucția imaginii obiectului studiat. Pentru aceasta se folosește (fig. 2.18) tot un

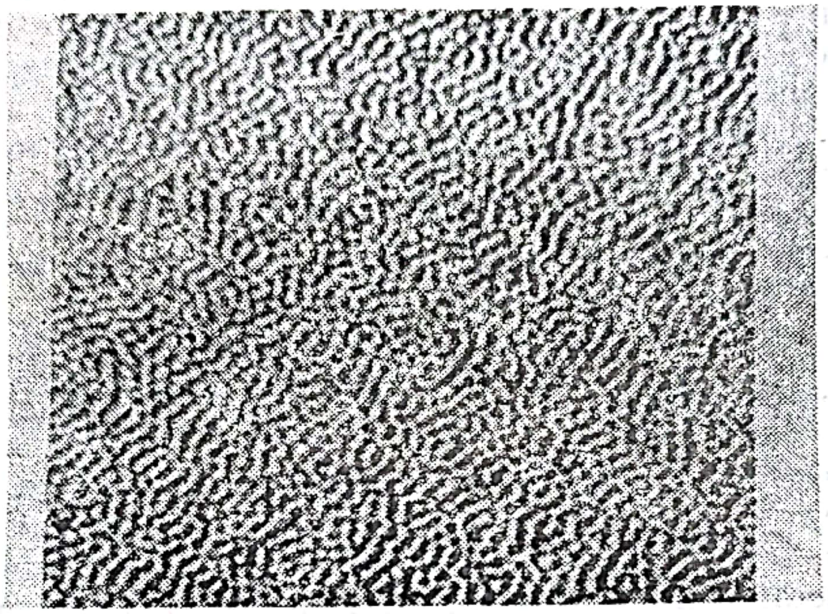


Fig. 2.17

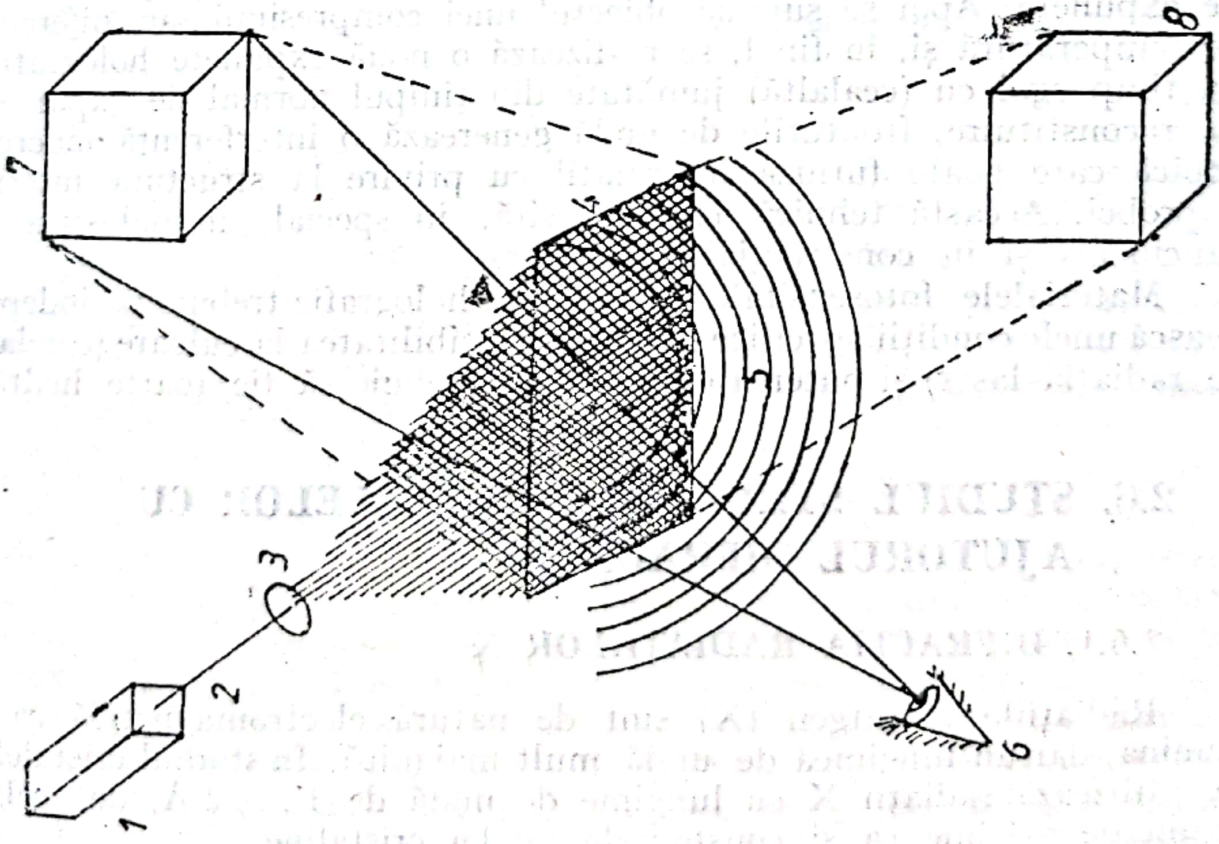


Fig. 2.18

Scanned with OKEN Scanner

laser *1* sau o altă sursă punctiformă de lumină monocromatică. Fasciculul laser este trimis pe hologramă *4* prin intermediul unei lentile *3* sub un unghi aproximativ egal cu cel făcut de fasciculul de referință în timpul înregistrării.

Ochiul observatorului percepe imaginea, dar nu poate discerne dacă imaginea își are originea direct pe obiect sau este generată de razele difractate de hologramă. Ochiul vede această imagine în poziția în care s-a aflat obiectul în timpul înregistrării. În afara imaginii virtuale (7), care se formează în partea din spre sursă, se mai formează și o imagine reală (8) în spatele hologramei, deci de partea observatorului.

Dacă se înlătură argintul de pe hologramă, prin decolorare, se obține o așa-numită *hologramă de fază*. În acest caz, la reconstrucția imaginii se folosește numai faza luminii.

2.5.3. APLICAȚII

În aplicațiile holografiei nu interesează atît de mult faptul că imaginea care se obține este tridimensională, cît faptul că holografia ne oferă posibilitatea de a detecta și măsura deformații foarte mici prin intermediul interferometriei holografice. Această metodă constă în a holografia obiectul, un timp egal cu jumătate din timpul normal de expunere. Apoi se supune obiectul unei compresiuni sau diferențe de temperatură și, în final, se realizează o nouă expunere holografică un timp egal cu (cealaltă) jumătate din timpul normal de expunere. La reconstituire, fronturile de undă generează o interferență macroscopică care poate furniza informații cu privire la structura internă a probei. Această tehnică este folosită, în special, în industria de cauciucuri și în construcția avioanelor.

Materialele fotosensibile utilizate în holografie trebuie să îndeplinească unele condiții specifice legate de sensibilitatea la culoare (corelată cu radiația laser) și puterea de rezoluție (trebuie să fie foarte înaltă).

2.6. STUDIUL STRUCTURII CRISTALELOR CU AJUTORUL DIFRACȚIEI

2.6.1. DIFRACȚIA RADIAȚIILOR X

Radiațiile Roentgen (X) sînt de natură electromagnetică ca și lumina, dar au lungimea de undă mult mai mică. În studiul cristalelor se utilizează radiații X cu lungime de undă de 1 . . . 2 Å, de același ordin de mărime ca și constantele rețelei cristaline.

Scanned with OKEN Scanner

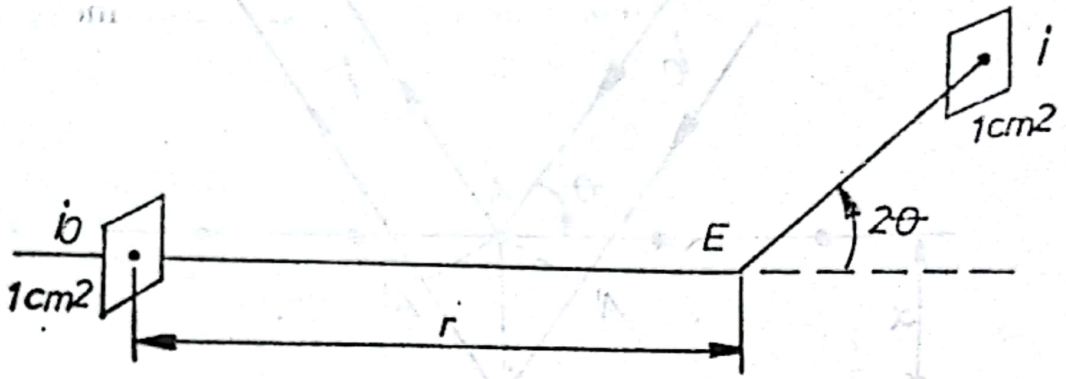


Fig. 2.19

Fie un fascicul de radiații X monocromatice de intensitate I_0/cm^2 care, întîlnind un electron izolat E la distanța r de sursă, se va difracta sub unghiul 2θ (fig. 2.19) și va avea intensitatea I dată de relația lui Thomson:

$$I = 7{,}94\ 10^{-28}\ \frac{I_0}{r^2} \cdot \frac{1 - \cos^2 2\theta}{2}. \qquad (2.1)$$

Dacă în locul unui electron izolat radiația întîlnește un atom izolat atunci intensitatea radiației difractate va fi dată de relația:

$$I' = f_\lambda^2\, I \qquad (2.2)$$

în care factorul f_λ^2 se numește factor de structură al atomului. El este caracteristic atomului radiat și depinde de raportul $\sin\theta/\lambda$. Pentru $\theta = 0$, f_λ^2 este egal cu numărul atomic, iar cînd raportul $\sin\theta/\lambda$ crește, f_λ^2 scade. Dacă în calea fasciculului de radiații X se plasează, în locul unui singur atom, o probă — un edificiu de atomi, fiecare atom va fi sursa unei radiații difractate. Aceste radiații fiind coerente pot genera un fenomen de interferență.

Unda difractată și observată într-o direcție dată va fi rezultatul suprapunerii undelor elementare difractate de fiecare atom. Intensitățile undelor elementare fiind foarte slabe, unda difractată nu poate fi observată decît numai dacă are loc interferența undelor difractate de diferiți atomi. În cazul unor atomi repartizați dezordonat (de exemplu într-un lichid sau corp amorf) interferența se realizează numai parțial. La corpurile cristaline aranjamentul regulat al atomilor face posibilă realizarea interferenței și, deci, obținerea unor linii de difracție intense.

Fie un cristal sub forma unor rețele de plane cirstalografice paralele și echidistante pe care se trimite o radiație X monocromatică făcînd unghiul θ cu planul cristalografic (fig. 2.20).

Scanned with OKEN Scanner

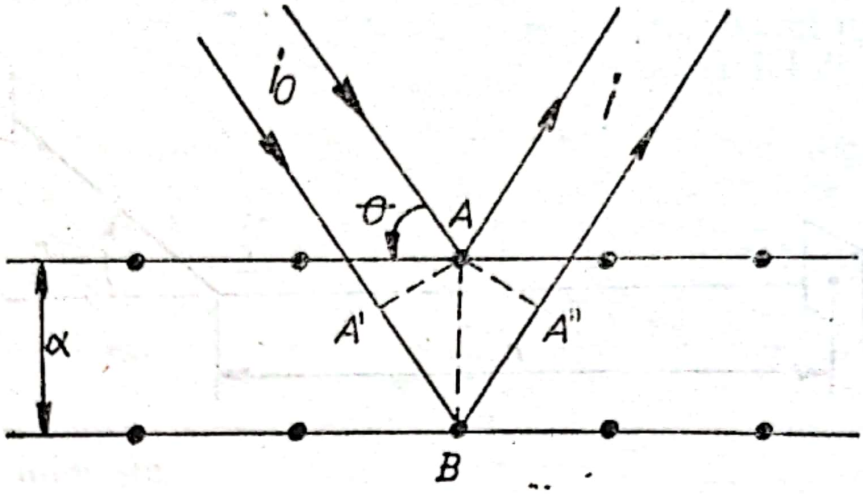


Fig. 2.20

Condiția de interferență pentru razele X difractate este dată de relația:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{3.3}$$

cunoscută sub denumirea de relația lui Bragg.

Deci cristalul poate reflecta radiațiile X, dar contrar a ceea ce știm din optică, această reflexie nu este sezizată decît pentru anumite unghiuri de incidență bine determinate (θ fiind funcție de λ și d).

Direcțiile de difracție θ sînt determinate de forma și mărimea celulei elementare. Legătura dintre geometria cristalului și direcțiile de difracție se obține prin înlocuirea distanței interplanare d în legea Bragg în funcție de indicii Miller (h, k, l) ai cristalului. Astfel se obține:

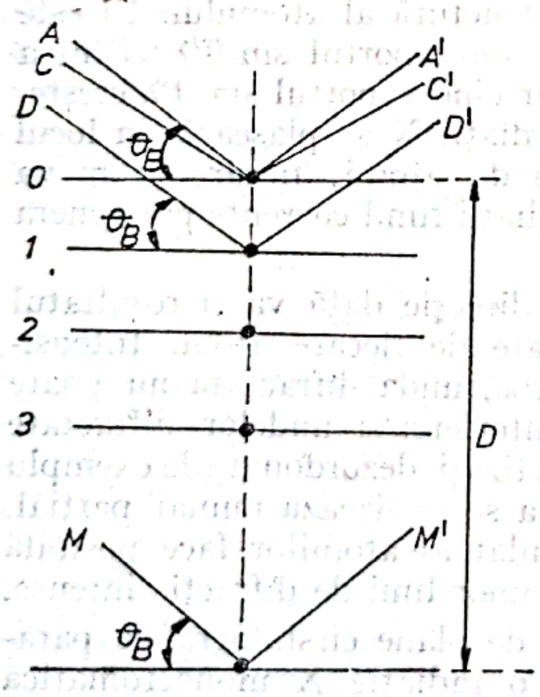


Fig. 2.21

— pentru sistemul cubic:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

— pentru sistemul tetragonal:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{d_1^2} + \frac{l^2}{d_3^2}}$$

— pentru sistemul hexagonal:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{d_1^2} + \frac{l^2}{d_3^2}}.$$

În cazurile reale pentru un cristal pe care cade un fascicul monocromatic de radiații X (fig. 2.21) difracția se

Scanned with OKEN Scanner

produce cînd între undele reflectate de două plane atomice există o diferență de drum optic egală cu $n\lambda$, $n = 1, 2, \ldots$ Mărimea unghiului de incidență θ care satisface condiția de difracție Bragg se notează cu θ_B.

Dacă se trasează curba de variație a intensității radiațiilor x difractate în funcție de unghiul 2θ se obține fig. 2.22. Caracteristica acestei curbe constă în faptul că la unghiul de difracție $2 \cdot \theta_B$ se obține un maxim net sau o linie de difracție. Acest maxim net se explică prin faptul că pentru orice plan care reflectă radiațiile X sub un unghi diferit de θ_B, va exista la o anumită adîncime în cristal, un plan paralel cu el care, de asemenea, va reflecta radiațiile respective, dar cu faza opusă. Prin interferență aceste radiații se anulează reciproc. Valoarea θ_B a unghiului de difracție corespunde condiției Bragg. În realitate, planele care reflectă radiațiile X cu fază opusă fiind situate la adîncimi relativ mari în cristal, radiațiile nu se anulează complet și se formează o linie de difracție extinsă într-un anumit interval unghiular: $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$ (fig. 2.23). Înălțimea maximă a liniei de difracție se numește intensitate maximă I_{max}. Suprafața de sub curba de variație a intensității, în intervalul $\Delta\theta$, se numește integrată I și este dată de relația:

$$I = \int_{\theta_1}^{\theta_2} I(\theta)\, d\theta \qquad (2.4)$$

în care $I(\theta)$ este funcția de variație a intensității în intervalul unghiular $\Delta\theta$.

Intensitatea radiațiilor difractate este diferită de zero în domeniul unghiular $2(\theta_2 - \theta_1)$. Acest domeniu depinde de mărimea m a grăunților cristalini. Cu cît grăunții cristalini sînt mai mici cu atît este mai

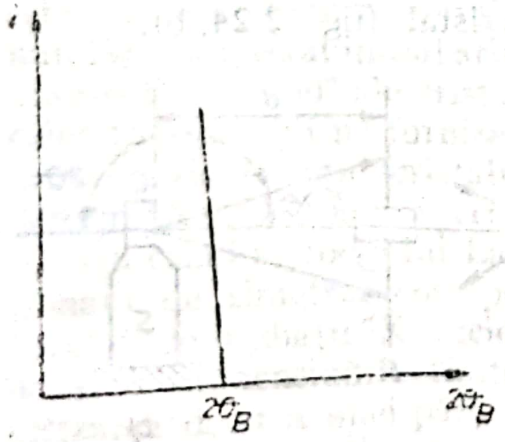


Fig. 2.22

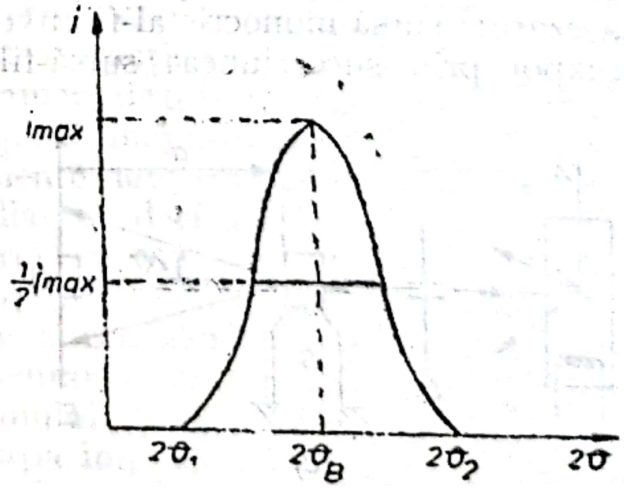


Fig. 2.23

Scanned with OKEN Scanner

mare lățimea L a liniei de difracție. Mărimea L se definește prin relația:

$$L = \frac{\text{Suprafața de sub curba } I = f(2\theta)}{\text{Înălțimea maximă a curbei } I = f(2\theta)} = \frac{\text{Intensitatea integrală}}{\text{Intensitatea maximă}} = \frac{I}{I_{max}} \tag{2.5}$$

Se poate arăta că:

$$m = \frac{0{,}9\,\lambda}{L \cos \theta_B} \tag{2.6}$$

relație care este cunoscută sub denumirea de formula lui Scherrer și care stabilește legătura dintre mărimea grăunților cristalului și lățimea L a unei linii de difracție.

În mod curent în cazul analizei roentgenostructurale se produce o lățire a liniilor de difracție deoarece fasciculele de radiații X utilizate nu sînt aproape niciodată perfect paralele și perfect monocromatice.

a) *Metoda cristalului fix.* Această metodă de lucru, numită și metoda lui Laue, utilizează drept parametru variabil lungimea de undă a radiațiilor X. În această situație pentru un unghi de incidență determinat θ va fi reflectată acea componentă spectrală a fasciculului incident a cărei lungime de undă satisface relația (2.3). Numărul planelor cristalografice orientate față de direcția de propagare a radiației incidente sub unghiurile θ care satisfac relația (2,3), pentru anumite valori ale lungimii de undă, determină numărul direcțiilor de difracție care pot lua naștere.

Metoda lui Laue presupune trimiterea unui fascicul de radiații X bine colimat pe eșantionul monocristalin studiat și înregistrarea maximelor de difracție pe un film fotografic plan, normal la axa fasciculului Roentgen. În funcție de poziția relativă dintre sursa de radiații X, monocristal și film se disting două variante ale metodei: metoda transmisisei și metoda reflexiei înapoi. Prima variantă se caracterizează printr-o așezare: sursă-monocristal-film (fig. 2.24, a), iar varianta reflexiei înapoi prin succesiunea: sursă-film-monocristal (fig. 2.24, b).

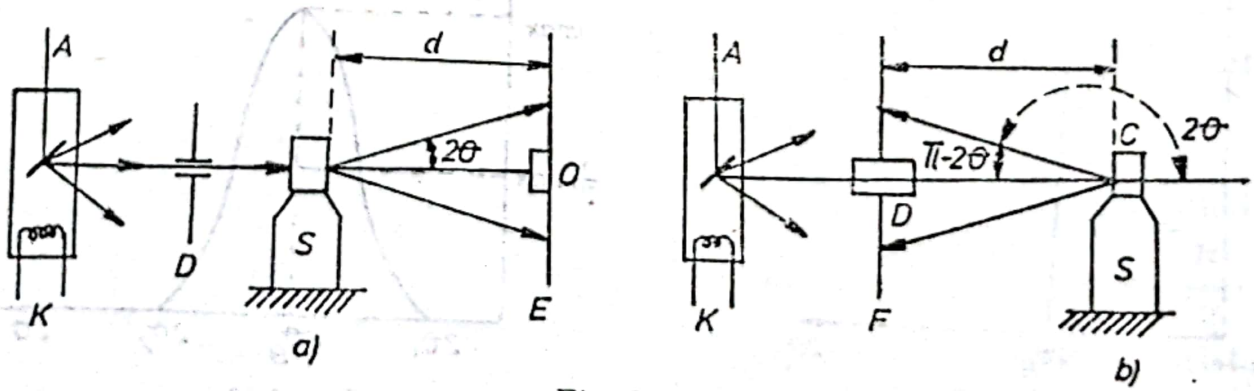


Fig. 2.24

Instalațiile respective cuprind următoarele componente: sursa de radiații X: *A-K*, diafragma *D*, cristalul *C*, filmul *F*, opritorul de radiații *O*.

Maximele de difracție corespunzătoare familiilor de plane cristalografice care aparțin unei aceleiași zone cristaline sînt distribuite pe conice ce trec prin punctul în care axa fasciculului incident înțeapă filmul fotografic: elipse și hiperbole, la transmisie și hiperbole, la reflexia înapoi.

Din principiul metodei rezultă că imaginea de difracție Laue reprezintă o suprapunere de reflexii de ordine diferite. O consecință imediată a acestei caracteristici a imaginilor obținute este că o lauegramă nu poate fi utilizată la măsurători directe de intensitate. Intensitatea fiecărui maxim de difracție reprezintă, în acest caz, suma intensităților reflectate în diferite ordine. Astfel, planele (100), (200), (300),... fiind toate paralele fac același unghi cu direcția fasciculului incident, deci fasciculele difractate de aceste plane se deosebesc între ele nu prin direcție, ci numai ca lungime de undă, motiv pentru care toate cad în același loc, generînd un singur maxim. În principiu s-ar putea calcula procentul contribuției fiecărui ordin de reflexie și s-ar putea obține din valoarea măsurată a intensității, contribuția reflexiei de un anumit ordin.

Metoda lui Laue poate fi utilizată cu succes la rezolvarea a două probleme importante: determinarea orientării cristalelor față de o direcție exterioară dată și găsirea unei corelații între structura geometrică reală a cristalului și imaginea de difracție pe care o generează.

În primul caz, chiar și la cristalele cu formă macroscopică neregulată, metoda lui Laue permite găsirea orientării cristaline. Aceasta conduce în mare parte și la găsirea sistemului cristalin căruia îi aparține cristalul studiat. În acest scop în cazurile cele mai nefavorabile, cînd nu avem nici un fel de informații privitoare la structura cristalului, este suficient să obținem trei imagini de difracție a trei poziții ale eșantionului studiat, fixat inițial arbitrar în camera de difracție, și care corespund unor rotații de 60° ale cristalului în jurul unei aceleiași axe. Ansamblul celor trei imagini ne furnizează suficiente date pentru stabilirea tipului de simetrie proprie cristalului studiat și deci ne oferă posibilitatea determinării sistemului cristalin căruia îi aparține.

În cazul metodei lui Laue simetria imaginii de difracție este condiționată de simetria corespunzătoare a cristalelor față de axa fasciculului de radiații X incident. Orientarea cristalelor este necesară deoarece dimensiunile finite ale filmului fotografic nu permit înregistrarea decît a unei părți din radiația împrăștiată coerent de cristal. Imaginea ce se obține reflectă cît mai complet elementele de simetrie numai în măsura în care va cuprinde radiațiile difractate, corespun-

Scanned with OKEN Scanner

zătoare unui număr cît mai mare de grupe de familii de plane cristalografice al căror aranjament geometric definește în cristal elementele de simetrie.

Metoda Laue poate evidenția și structura geometrică a monocristalelor și astfel se pot urmări și unele tipuri de defecte care apar în rețeaua cristalină. Din cauza agitației termice apare o primă abatere de la distribuția absolut regulată a modelului de bază în nodurile rețelei cristaline.

O analiză profundă a fenomenului arată că imaginea Laue a cristalului ideal conține o serie de maxime difuze datorită agitației termice. Acestea însoțesc maximele de difracție obișnuite. Din cauza intensităților lor sensibil mai mici, maximele difuze apar la timpi de expunere considerabil mai mari decît cei corespunzători obținerii imaginii Laue a cristalului ideal. Pentru a avea certitudinea că maximele difuze se datoresc agitației termice s-au obținut imagini de difracție ale unui același eșantion cristalin expus la radiația X produsă de o instalație al cărei regim de funcționare a fost menținut practic constant pentru două temperaturi ale eșantionului: temperatura camerei și temperatura aerului lichid. Prezența maximelor difuze se constată numai în imaginea obținută la temperatura camerei, în timp ce imaginea cealaltă conține numai maximele Laue, de intensități sensibil mai mari față de primul caz. Deci observarea maximelor difuze într-o lauegramă constituie o punere în evidență a „deformărilor" structurii cristaline ideale datorită agitației termice.

Prezența maximelor difuze determinate de agitația termică constituie numai un exemplu al corelației dintre imaginea Laue și structura cristalină reală. Există și alte tipuri de deformări ale rețelei cristaline care conduc la modificări corespunzătoare a imaginii de difracție.

Deformările prezente în cristal conduc la lărgirea și deformarea maximelor de difracție cu o pronunțată tendință radială. Tot radial apar, în imaginea de difracție, noi regiuni înnegrite.

Această modificare a imaginii de difracție se numește *asterizare*. Studierea asterismului unei imagini nu permite totdeauna stabilirea tipului de deformație a cristalului din cauza dificultăților practice de a corela, în cazul general, structura reală cristalină cu o asemenea imagine de difracție Laue. O asemenea corelație este posibilă numai în cazul deformărilor relativ simple cum ar fi cele rezultate din curbarea probei cristaline.

Pentru un studiu mai complet al maximelor difuze alături de metoda lui Laue este necesar să se folosească și metoda cristalului rotitor, tratată în continuare.

b) *Metoda cristalului rotitor*. Prin metoda cristalului rotitor se pot rezolva următoarele două probleme importante ale analizei structurale:

Scanned with OKEN Scanner

determinarea perioadelor de identitate de-a lungul diferitelor direcții cristaline și, în particular, a perioadelor de identitate pe cele trei axe cristalografice care determină structura cristalului; stabilirea grupei spațiale căreia îi aparține structura cristalină studiată.

Rezultă deci că metoda cristalului rotitor permite identificarea structurii cristaline și determinarea parametrilor geometrici și fizici care o definesc. Numărul relativ mare de reflexii cristaline care pot fi înregistrate în acest caz ne dă posibilitatea obținerii întregului complex de informații care conduc la cunoașterea structurii cristaline.

Variantele experimentale ale metodei pot fi grupate în două categorii: a) cristalul studiat execută o mișcare de rotație sau oscilație în jurul unei axe normală la direcția fasciculului incident, filmul fotografic pe care se înregistrează imaginea rămînînd fix; b) cristalul studiat execută o mișcare de rotație în jurul unei axe normale la direcția fasciculului incident, dar și filmul fotografic execută o translație de-a lungul unei axe paralele cu axa de rotație a cristalului sau o mișcare de rotație în jurul unei axe paralele cu aceasta.

Una din variantele experimentale ale metodei cristalului rotativ constă în trimiterea unui fascicul monocromatic de radiații X pe un monocristal care execută o mișcare sau oscilație în jurul unei axe. În majoritatea cazurilor această axă este perpediculară pe axa fasciculului incident. Maximele de difracție se înregistrează pe un film fotografic a cărui poziție în spațiu rămîne fixă în timpul lucrului. De obicei filmul este așezat pe suprafața interioară a unui cilindru a cărui axă coincide cu axa de rotație a cristalului (fig. 2.25). La fiecare maxim de difracție înregistrat i se asociază un vector de poziție în rețeaua inversă a nodului care, ajuns pe sfera de reflectare în decursul rotației, a dat naștere

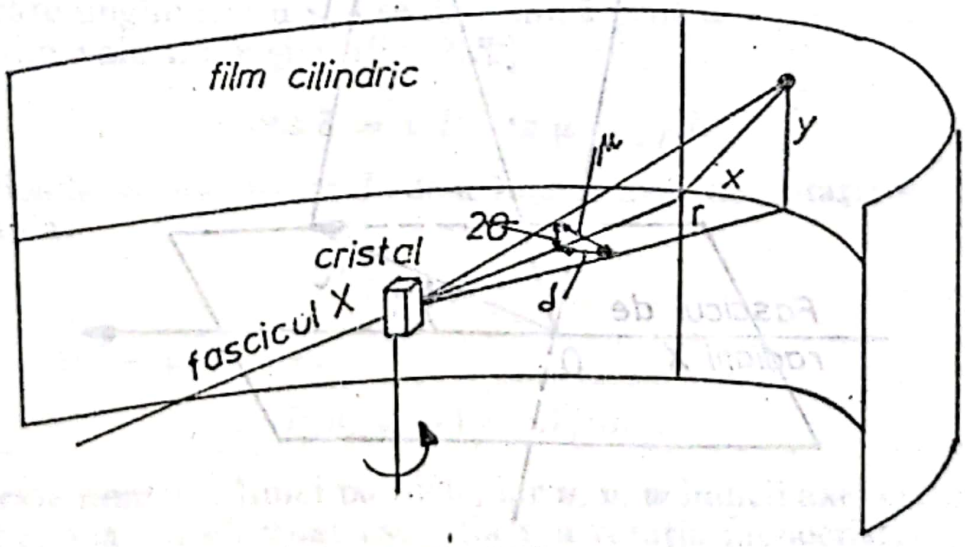


Fig. 2.25

Scanned with OKEN Scanner

maximului observat. Această operație constituie o primă etapă în trecerea de la imaginea de difracție la structura cristalului studiat.

Poziția fiecărui maxim de difracție de pe film se determină cu ajutorul a două coordonate x și y într-un sistem de referință ales astfel: axa z paralelă cu axa de rotație, iar axa x este perpendiculară pe axa z, originea sistemului coincizînd cu punctul în care axa fasciculului incident înțeapă suprafața cilindrului pe care este plasat filmul fotografic. Dacă se utilizează un sistem de coordonate cilindrice: η, ζ, φ (fig. 2.26) atunci se poate determina poziția nodurilor în rețeaua inversă a cristalului studiat. Utilizînd construcția sferei Ewald se poate realiza trecerea de la coordonatele x, y, z care definesc pozițiile de difracție de pe filmul fotografic, la coordonatele η, ζ, φ care ne dau vectorul de poziție din rețeaua inversă. O a doua etapă în interpretarea imaginii de difracție, obținută prin această metodă, o constituie asocierea fiecărui grup de valori (η, ζ), deduse din poziția de pe filmul fotografic, a indicilor Miller (h, k, l) corespunzători. Pentru aceasta este necesar ca, în prealabil, să se determine parametrii celulei elementare.

Cînd filmele roentgenografice cu cristal rotitor se efectuează pentru toate trei axele de coordonate, atunci se pot determina perioadele de identitate pe toate cele trei direcții și de aici dimensiunile celulei elementare a monocristalului. Pentru găsirea perioadelor de identitate

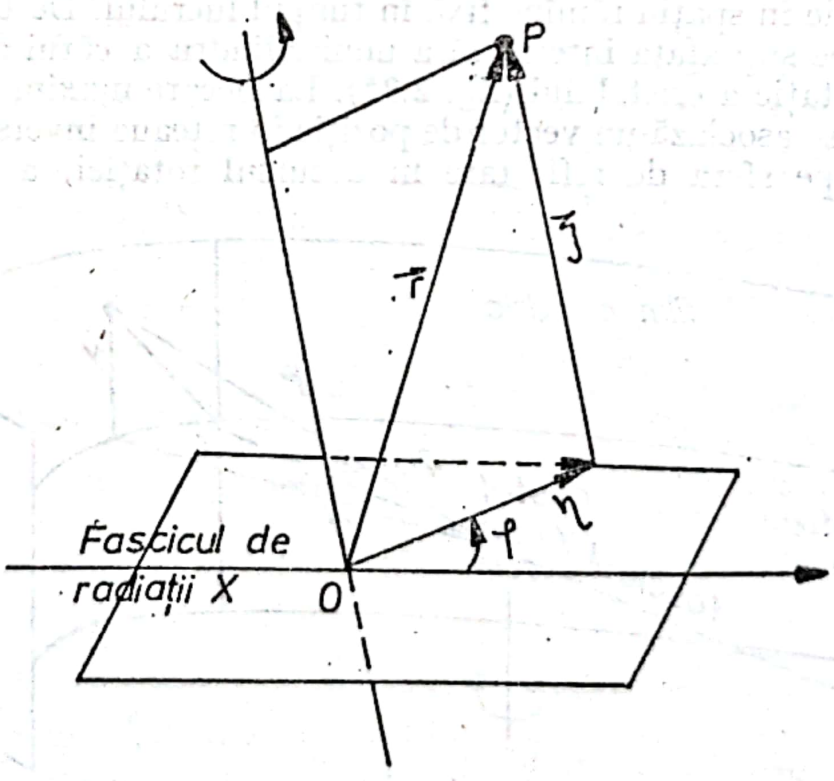


Fig. 2.26

este necesar mai întîi să stabilim direcțiile axelor de coordonate, fapt care se realizează cu ajutorul metodei Laue.

Determinareadimensiunilor celulei elementare a sistemului cubic se face cu ajutorul unei imagini de difracție de rotație în jurul axei [100]; pentru sistemele hexagonale și tetragonale trebuie două imagini în jurul direcțiilor [100] și [101], iar pentru celelalte sisteme trei roentgenograme în jurul direcțiilor [100], [010], și [001].

Dacă se determină perioadele de identitate pe alte direcții importante în cristal, în afara axelor, se poate preciza structura celulei elementare. De exemplu dacă prin rotația cubului de-a lungul diagonalei sale se obține perioada de identitate egală cu jumătatea ei, rezultă că celula este centrată în volum. La rotirea cristalului în jurul direcției [110] se poate vedea dacă rețeaua este centrată pe fețe sau nu.

Dacă filmul de difracție în jurul diagonalei este greu de obținut, atunci se procedează astfel: din filmul de rotație în jurul axelor principale se determină planele rețelei spațiale de la care s-au obținut maximele de interferență, adică se procedează la *indexare*.

Indexarea constă în selecționarea indicilor simpli întregi (h, k, l) care respectă ecuația lui Bragg, de exemplu pentru sistemul cubic relația: $\sin\theta = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ pentru care unghiul θ se determină experimental.

Dacă filmul este așezat pe un cilindru coaxial cu axa de rotație a obiectului și perpendicular pe această axă cade fasciculul de radiații X, unghiul θ se calculează din formula:

$$\cos 2\theta = \cos\mu \cdot \cos\delta \tag{2.7}$$

pentru care unghiurile μ și δ se determină pentru fiecare punct de interferență din valorile x și y (fig. 2.20):

$$\cos\delta = x/R;\ \operatorname{tg}\mu = y/R. \tag{2.8}$$

Perioada de identitate P de-a lungul axei de rotație se determină cu formula:

$$P = n\lambda/\cos\alpha \tag{2.9}$$

unde $\alpha = 90° - \mu$ și deci:

$$P(u, v, w) = n\lambda/\sin\mu \tag{2.10}$$

unde n este numărul liniei paralele, iar u, v, w indicii axei cristalografice în jurul căreia s-a efectuat oscilația sau rotația monocristalului și de-a lungul căreia se determină perioada de identitate.

Scanned with OKEN Scanner

Indexarea roentgenogramelor de rotație se simplifică simțitor prin aceea că toate petele de interferență a liniei ecuatoriale au al treilea indice nul; pe prima linie indicele este egal cu 1; pe a doua linie indicele este 2 etc. Indicii (h, k, l) ai planelor rețelei sînt legați de direcțiile de rotație $[u, v, w]$ și de numărul n al liniei prin relația:

$$uh + vk + wl = n. \tag{2.11}$$

Totuși, nu pentru toate sistemele indexarea în acest mod este comodă. De exemplu, pentru sistemele triclinic sau chiar monoclinic operațiunea este foarte dificilă.

Cu ajutorul indicilor atribuiți maximelor de difracție putem caracteriza mai detaliat structura rețelei atomice. De exemplu, dacă în reflexie participă plane a căror sumă a indicilor este un număr par, rezultă că aceasta este o rețea centrată în volum. Dacă în reflexie participă plane la care toți indicii sînt număr par sau impar, atunci rețeaua va fi centrată pe fețe. În mod analog se pot determina și grupele spațiale (una din cele 230 grupe). Această operațiune se face prin confruntarea indicilor obținuți ca rezultat al studiului filmelor cu tabele speciale de extincție a interferenței. Aceste tabele dau, pentru fiecare grupă spațială, indicii care trebuie să lipsească ca urmare a deplasării fazei, condiționată de simetria grupei spațiale respective.

Cu ajutorul acestei metode se poate determina și conținutul celulei elementare, adică numărul de atomi sau molecule care sînt conținuți într-o celulă, utilizînd relația:

$$\rho = \frac{NMG_H}{V} \tag{2.12}$$

în care N este numărul moleculelor în celulă, M masa moleculară, G_H greutatea atomului de hidrogen și V volumul celulei elementare.

De exemplu pentru molecula de $FeAl_3$ care are $\rho = 3{,}78 \cdot 10^3$ kg/m^3 se obține:

$$N = \frac{V}{G_H(M_{Fe} + 3M_{Al})} = 100 \tag{2.13}$$

adică numărul de molecule în celule este 100, iar al atomilor — 400.

Se poate de asemenea determina și repartizarea spațială a atomilor, adică să găsim coordonatele atomilor de bază. Problema se rezolvă pe calea determinării mărimii intensității de interferență astfel: se determină intensitatea relativă a maximelor de interferență experimentale; se atribuie atomilor o poziție oarecare în spațiu și se calculează — în condițiile experimentale date — care trebuie să fie intensitatea relativă de interferență la o astfel de repatizare a atomilor. Dacă intensitatea

Scanned with OKEN Scanner

calculată coincide cu cea determinată experimental atunci problema este rezolvată.

c) *Metoda pulberilor cristaline.* Această metodă se bazează pe obținerea reongenogramelor prin trecerea unui fascicul de radiații X printr-o probă policristalină.

Metoda poate da informații cu privire la simetria structurii cristaline. Se pot determina mărimile parametrilor care definesc celula elementară. Studiind distribuția liniilor de difracție în imaginea obținută putem identifica sistemul cristalin căruia îi aparține proba. Metoda pulberilor cristaline permite determinarea tensiunilor interne în probă și identificarea și determinarea numărului de defecte prezente în structura cristalină. Studierea imaginilor de difracție permite identificarea substanțelor prezente în probă întrucît fiecare substanță are o structură cristalină, deci o imagine de difracție distinctă.

Metoda pulberilor cristaline prezintă următoarele particularități: fasciculul monocromatic de radiații X cade asupra unui eșantion de formă, de obicei, cilindrică cu diametrul de 0,2—0,8 mm. Tabloul de difracție care se obține constă dintr-o serie de linii circulare, fiecare linie fiind rezultatul reflexiei de pe o serie determinată de plane atomice paralele, aflate la o distanță relativă unul de altul egală cu d_{hkl}.

Metoda are, ca și celelalte de mai sus, mai multe variante care se deosebesc prin modalitatea de fixare a imaginii de interferență. Toate variantele au însă elemente principale comune: un sistem de diafragme, suportul obiectului și suportul peliculei.

Varianta cea mai răspîndită a metodei pulberilor este cunoscută sub numele de metoda Debye-Scherrer (fig. 2.27). Cînd proba este

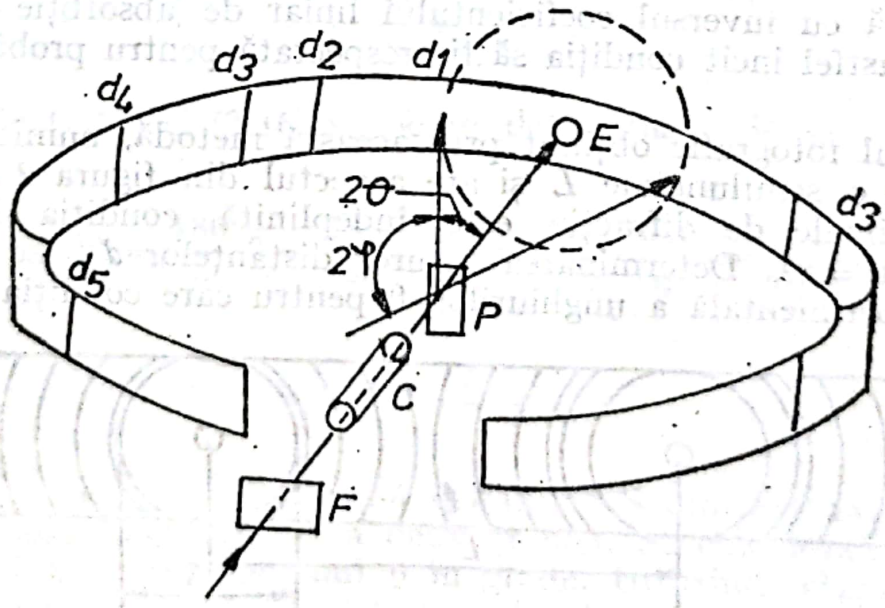


Fig. 2.27

fixă numai 0,1—10% din cristalite participă la formarea maximelor de difracție. Rotirea probei, lucru posibil la această metodă, conduce la creșterea procentului de cristalite care participă la difracție pînă la 34%.

Proba P este plasată central și coaxial cu o incintă cilindrică pe al cărei perete interior este dispus un film fotografic. Datorită difracției radiațiilor X prin proba policristalină, pe filmul fotografic apar maxime și minime de difracție care au forma unor inele circulare. Metoda permite în mod practic înregistrarea tuturor maximelor de difracție date de probă. Lărgimea liniei de difracție este determinată atît de proprietățile structurale ale probei cît și de geometria montajului experimental.

Lărgimea liniei de difracție cauzată de montajul experimental scade cu creșterea unghiului de împrăștiere, valoarea minimă fiind înregistrată, deci, pentru un unghi de 180°. Lărgimea totală a liniei de difracție este dată de relația:

$$\Delta = \frac{1}{D}[S + 2c(1 + \cos 2\theta)] \qquad (2.14)$$

în care D este distanța de la fanta de intrare a colimatorului C la centrul camerei de difracție (fig. 2.32), S lărgimea fantei și r raza camerei de difracție. Cristalitele trebuie să aibă dimensiuni în jur de 10 μ la probele fixe și mai mici la cele rotitoare.

Un rol esențial în confecționarea probei îl joacă coeficientul liniar de absorbție a materialului studiat pentru radiația X caracteristică folosită. Din acest punct de vedere raza optimă a probei cilindrice trebuie să fie egală cu inversul coeficientului liniar de absorbție — suficient de mic — astfel încît condiția să fie respectată pentru probă în totalitatea ei.

Filmul fotografic obținut prin această metodă, numit și debyegramă are o semilungime L și are aspectul din figura 2.28. Pentru toate maximele de difracție este îndeplinită condiția lui Bragg: $2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda$. Determinarea tuturor distanțelor d_{hkl} se face prin găsirea experimentală a unghiurilor θ pentru care condiția lui Bragg

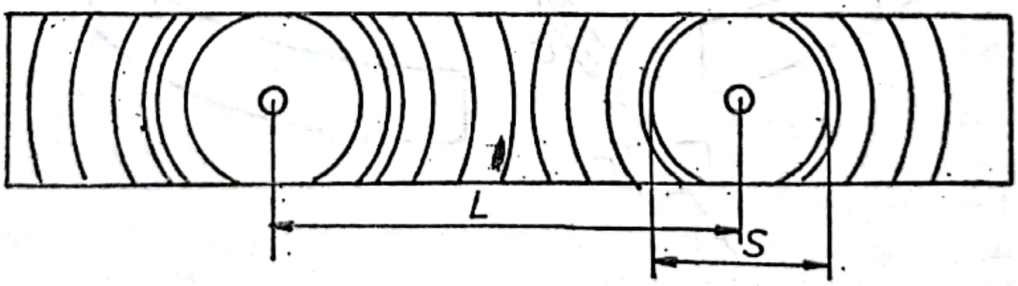


Fig. 2.28

Scanned with OKEN Scanner

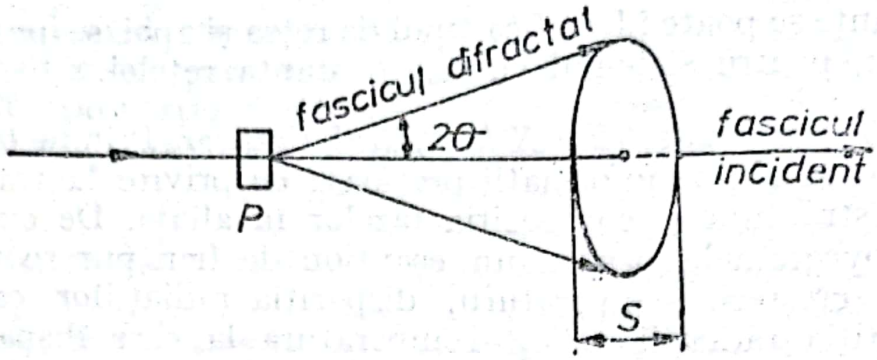


Fig. 2.29

este satisfăcută. Din analiza debyegramei rezultă că unghiul dintre direcţia razei incidente şi cea a razei difractate este 2θ (fig. 2.29). Datorită simetriei, radiaţiile difractate formează un con de deschidere egală cu 4θ. Notînd cu S lungimea arcului de pe filmul fotografic care corespunde unghiului de deschidere 4θ atunci:

$$4\theta = S/R \tag{2.15}$$

unde R este raza camerei pe care este plasat filmul. În practică se folosesc camere a căror semilungime standardizată este 90 mm sau 100 mm.

Datorită proceselor de prelucrare, filmul fotografic îşi modifică dimensiunile şi deci valoarea S a arcului măsurată pe film diferă de valoarea sa din momentul impresionării. Deoarece filmul developat rămîne asemenea cu cel din momentul impresionării putem scrie:

$$\frac{S}{S'} = \frac{L}{90} \tag{2.16}$$

Din relaţiile (2.15) şi (2.16) se poate determina valoarea unghiului θ în grade:

$$\theta^\circ = \frac{180}{\pi}\theta = \frac{180}{\pi}\cdot\frac{S}{4R} = \frac{180}{4\pi R}\cdot\frac{S'L}{90} = \frac{S'L}{2\pi R}$$

sau

$$\theta^\circ = \frac{S'}{2}\cdot \tag{2.17}$$

Experimental se determină distanţele S dintre maximele de difracţie şi semilungimea L a debyegramei. Se calculează apoi arcul corectat S' şi în final unghiul θ în grade. Utilizînd relaţia lui Bragg se determină distanţele d_{hkl} dintre planele cristalografice. Cunoscînd

Scanned with OKEN Scanner

aceste distanțe se poate identifica tipul de rețea și apoi se poate calcula, de exemplu, pentru sistemul cubic, constanta rețelei.

d) *Utilizarea radiațiilor X la studiul aliajelor.* Prin metoda Debye-Scherrer se pot obține informații prețioase cu privire la transformările alotropice, structura și compoziția fazelor în aliaje. De exemplu examinînd debyegramele pentru un eșantion de fier pur se va observa, pe măsura creșterii temperaturii, dispariția radiațiilor caracteristice Fe_α și apariția radiațiilor Fe_γ. Temperatura la care dispar liniile de Fe_α și apar cele de Fe_γ va indica punctul critic al transformării alotropice a Fe. Cele mai perfecționate instalații utilizate în acest scop sînt prevăzute cu contoare Geiger care permit determinarea cu precizie a dispariției radiațiilor Fe_α și apariția celor de Fe_γ.

Prin metoda Debye-Scherrer se poate determina, de asemenea, limita de solubilitate a unui sistem de aliaje. Pentru aceasta se prepară mai multe aliaje $A + B$ cu conținuturi crescătoare în B și se omogenizează cu atenție prin aplicarea unor tratamente termice. Aliajele se încălzesc la o temperatură T_0 la care se mențin timp îndelungat și apoi se călesc, de obicei în apă. Scopul călirii este să se fixeze starea structurală în care se găsesc eșantioanele la temperatura T_0 spre a evita examinarea lor la temperaturi mai ridicate. Cînd în aliaj există o singură fază: α, constantele reticulare cresc sau scad în funcție de conținutul în B. Aceasta se observă examinînd deplasarea liniilor debyegramei corespunzătoare fazei α față de traiectoria radiațiilor incidente.

În momentul apariției unei noi faze: β, faza α va avea o compoziție constantă, constantele ei reticulare au valori constante, iar liniile pe debyegramă au poziții fixe. Punctele experimentale se repartizează pe o dreaptă înclinată, cînd solubilitatea lui B variază, și pe o dreaptă orizontală cînd apare și faza β pe lîngă faza α, cu alte cuvinte atunci cînd B nu mai este solubil în A. Intersecția celor două drepte indică limita de solubilitate L a metalului B în A la temperatura T_0.

Fenomenul de difracție a radiațiilor X poate fi utilizat și la determinări cantitative, respectiv la determinarea conținutului fazelor unor aliaje. La baza metodei stă faptul că intensitatea radiației X difractată este proporțională cu volumul fazei care o provoacă.

Între intensitatea radiației X difractate și volumul fazei care a produs-o există relația:

$$I = kRA(\theta)V \tag{2.18}$$

în care I este intensitatea radiației X, R un coeficient ce depinde de volumul celulei elementare, de structură, de temperatură, de polarizare etc., $A(\theta)$ factorul de absorbție al probei și V volumul fazei.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul unei structuri formată din două faze α și γ pentru care $V_\alpha + V_\gamma = 100$, proporția fazelor se determină utilizînd următorul sistem de ecuații:

$$\begin{aligned} k_\alpha I_{\alpha_1} + k_\gamma I_{\gamma_1} &= 100 \\ k_\alpha I_{\alpha_2} + k_\gamma L_{\gamma_2} &= 100 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \\ k_\alpha L_{\alpha_n} + k_\gamma L_{\gamma_n} &= 100 \end{aligned} \qquad (2.19)$$

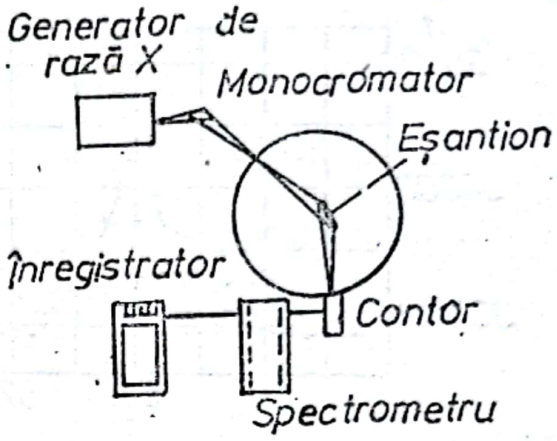


Fig. 2.30

în care $I_{\alpha_1}, I_{\alpha_2}, \ldots, I_{\alpha_n}, I_{\gamma_1}, I_{\gamma_2}, \ldots, I_{\gamma_n}$ se determină de pe roentgenograme. Valorile medii ale coeficienților k_α și k_γ se determină relativ ușor prin metoda celor mai mici pătrate.

După aflarea coeficienților k_α și k_γ se determină proporția fazelor din relațiile:

$$\begin{aligned} V_\gamma &= k_\gamma \cdot I_\gamma \\ V_\alpha + V_\gamma &= 100 \end{aligned} \qquad (2.20)$$

Schema de principiu a instalației de măsurare este prezentată în fig. 2.30. Iradierea probelor se face pe planele cu densitate maximă de atomi. De exemplu, în cazul unei structuri formată din martensită și austenită reziduală, iradierea se face pe planele cristalografice: $(311)_\gamma$, $(220)_\gamma$ și $(211)_\alpha$ sub diferite unghiuri θ.

Variația intensității acestor radiații pentru un oțel cu 0,31%C, 9% Ni, călit de la 1093 K și răcit cu 70 K/min este redată în figura 2.31.

Valorile intensităților integrate se stabilesc prin planimetrarea suprafețelor de sub picul curbelor. Între intensitățile integrate corespunzătoare celor două plane cristalografice ale austenitei: Feγ (C) nu trebuie să existe o diferență care să depășească 30%. În caz contrar se refac măsurătorile.

2.6.2. DIFRACȚIA DE ELECTRONI

Electronografele — aparate care funcționează pe baza fenomenului de difracție a electronilor — ne furnizează informații importante relativ la structura probelor.

Dacă un fascicul monocromatic de electroni de lungime de undă λ cade pe o rețea cristalină, fenomenul de difracție este descris tot de

Scanned with OKEN Scanner

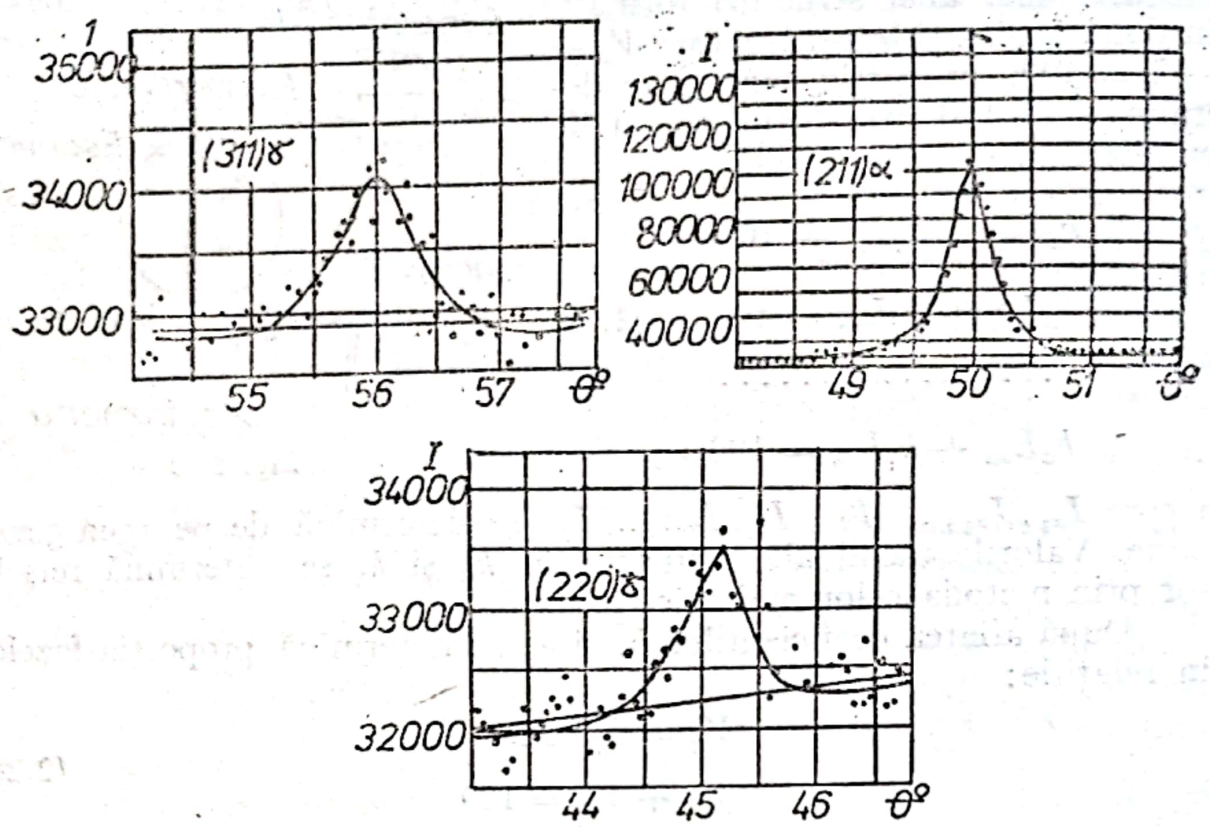


Fig. 2.31

relaţia lui Bragg (2.3). Reflexiile de ordinul întîi de la planele (h, k, l) se notează cu (h, k, l), iar cele de ordinul n se notează cu (nh, nk, nl). Această scriere se justifică prin aceea că o reflexie de ordin n se poate considera ca o reflexie pe o serie de plane (nh, nk, nl) paralele cu (h, k, l) avînd distanţa interplanară d_{hkl}/n.

La traversarea probei o parte din electroni suferă o împrăştiere neelastică şi astfel o parte a energiei se transmite reţelei. Aceasta formează fondul general al figurii de difracţie, care este mai intens în apropierea fasciculului nedeviat, dar intensitatea lui scade rapid pentru unghiuri mari. Pe măsură ce electronii se abat de la direcţia definită de condiţia lui Bragg, intensitatea liniilor de difracţie se micşorează, adică lărgimea fasciculului difractat suferă modificări. Aceste modificări sînt cauzate şi de tensiunile reţelei cristaline, de efectele de refracţie, de pătrunderea limitată a electronilor în adîncime, de dimensiunile sursei, de stabilitatea sursei, de tensiunea curentului din lentile etc.

O cameră de difracţie electronică constă în principiu, din tunul electronic T, lentila electronică LE, proba P şi ecranul de observare

Scanned with OKEN Scanner

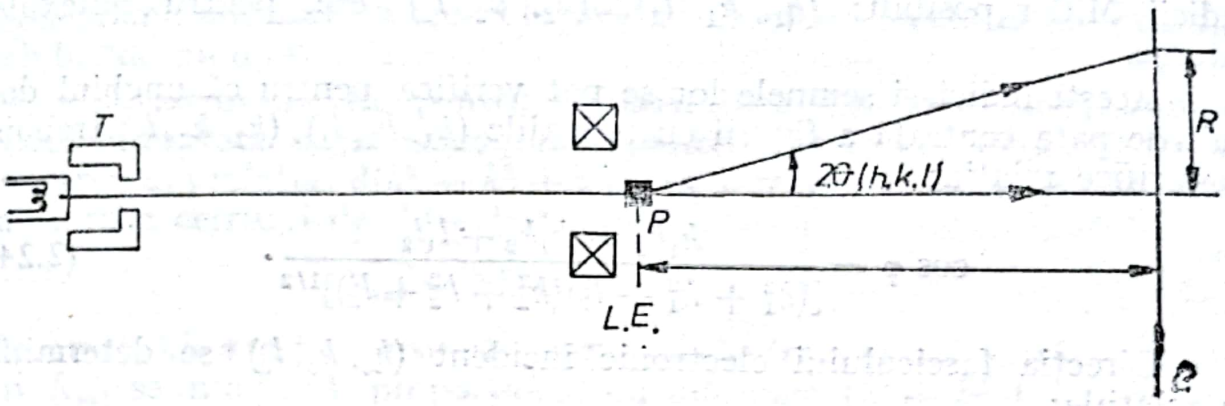


Fig. 2.32

E sau o placă fotografică (fig. 2.32). Dacă se notează cu R deplasarea radială a fasciculului electronic difractat, față de pata centrală corespunzătoare fasciculului electronic nedifractat pe ecran, atunci

$$R = L \operatorname{tg} 2\theta \tag{2.21}$$

L fiind lungimea camerei. Măsurînd distanțele R și L și cunoscînd lungimea de undă λ, din relația lui Bragg se poate determina distanța interplanară d. Deoarece λ și θ sînt relativ mici se poate scrie:

$$Rd = L\lambda \tag{2.22}$$

relație care satisface calculele de difracție pentru precizii mai slabe de 0,01%. În acest caz se folosește relația:

$$Rd = \lambda L [1 - 3R^2/8L^2] \tag{2.23}$$

Electronogramele se pot obține fie cu ajutorul probelor transparente, fie cu ajutorul metodei prin reflexie. A doua metodă este mai puțin folosită pentru că imaginea este întunecată aproape pe jumătate de proba masivă. Figurile de difracție punctuale, care dau imaginea mărită a rețelei inverse, se obțin de la probe monocristaline. În figura 2.33 este reprezentată electronograma unei lamele de grafit orientată perpendicular pe fascicul. Probele monocristaline folosite se obțin în majoritatea cazurilor prin subțierea monocristalelor sub formă de filme sau prin creștere epitaxială din fază gazoasă. Pentru pelicule foarte subțiri nodurile rețelei inverse se formează sub formă de liniuțe.

Pentru o figură de difracție obținută de la un cristal cunoscut valorile medii ale distanțelor dintre noduri, de pe placa fotografică, ne dau valorile exacte R care pot fi introduse în relația (2.22). Soluția acestei ecuații dă distanța interplanară care poate fi comparată cu valorile teoretice obținute din relația pentru d_{hkl}, ceea ce conduce la

indicii Miller posibili: (h_1, k_1, l_1), (h_2, k_2, l_2) etc. pentru reflexiile interne.

Acești indici și semnele lor se pot verifica pentru că unghiul definit de pata centrală a figurii cu reflexiile (h_1, k_1, l_1), (h_2, k_2, l_2) trebuie să verifice relația:

$$\cos \varphi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{[(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)]^{1/2}}. \qquad (2.24)$$

Direcția fasciculului electronic incident (h_0, k_0, l_0) se determină cu relațiile:

$$h_0 = k_1l_2 - k_2l_1, \; k_0 = l_1h_2 - l_2h_1, \; l_0 = h_1k_2 - h_2k_1 \qquad (2.25)$$

Calculele de mai sus sînt foarte comode pentru figurile de difracție cu puncte puține. În cazul unei electronograme de la o probă necunoscută se formează un set de valori ale distanțelor interplanare d pentru toate valorile razelor R de la centru la pata de difracție. Produsul λL se determină cu o probă etalon. Valorile d trebuie comparate cu valorile din tabele pentru roentgenografia pulberilor sau cu valorile d pentru compusul sau elementul așteptat. Orice identificare experimentală trebuie confruntată cu rezultatele din relația (2.24).

În cazul probelor policristaline figura de difracție are aspectul unor cercuri concentrice, în centrul cărora electronii nedifractați dau o pată. Această figură nu depinde de direcția fasciculului incident, iar intensitatea fiecărui cerc de difracție este proporțională cu mărimea numită *factor de repetare* care ține seama de numărul planelor echivalente care participă la reflexia pe o anumită direcție. În cazul unui număr mic de cristalite se obține o electronogramă cu cercuri, pe care se văd reflexiile separate. De exemplu, în figura 2.34 se arată schematic elec-

Fig. 2.33

Fig. 2.34

Scanned with OKEN Scanner

tronograma obținută în mod obișnuit de la cîteva secțiuni ale policristalului de aluminiu.

Să exemplificăm, pentru un cristal cu simetrie cubică, cum se poate interpreta o electronogramă policristalină. Pentru acest tip de simetrie, din relația: $d(h^2 + k^2 + l^2) = a$ și relația (2.22) se poate determina raza cercului de difracție:

$$R_{hkl} = \lambda L/a(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \tag{2.26}$$

Deoarece $\lambda L/a$ este constant pentru o electronogramă dată, valoarea lui R_{hkl} se modifică proporțional cu mărimea $(h^2 + k^2 + l^2)$. Se constată, deci, că reflexiile permise pentru o structură cubică cu fețe centrate au toți indicii fie numere pare, fie numere impare. Deci succesiunea cercurilor de difracție în ordinea creșterii razei va fi: {111}, {200{, {311}, {222}, {400}, {331}, {420}, {422}, ... iar razele cercurilor sînt proporționale cu numerele: $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{8}$, $\sqrt{11}$, $\sqrt{12}$, $\sqrt{16}$, $\sqrt{19}$, $\sqrt{20}$, $\sqrt{24}$, ... Asemenea dependențe simple au loc și pentru restul structurilor cubice și sînt folosite la interpretarea rezultatelor.

2.6.3. REZONANȚA ELECTRONICĂ DE SPIN

Rezonanța electronică de spin (RES) este un fenomen caracteristic substanțelor care conțin ioni din seria elementelor de tranziție sau ioni avînd cel puțin un electron cu spinul necompensat, deci substanțelor paramagnetice. Fenomenul RES se mai observă și în cazul radicalilor liberi, al centrilor de culoare, în cazul donorilor și acceptorilor în semiconductori și în cazul defectelor produse prin iradiere.

Fenomenul de rezonanță electronică de spin este condiționat de proprietățile intrinseci ale electronului datorită cărora el poate interacționa cu mediul înconjurător: sarcina, masa, momentul mecanic și momentul magnetic. Cînd un cristal care conține electroni cu spinul necompensat este supus acțiunii simultane a unui cîmp magnetic static de intensitate H și a unui cîmp magnetic variabil de microunde, atunci electronii cu spinul necompensat absorb energia cîmpului de microunde la o anumită frecvență ν_r numită frecvanță de rezonanță.

Absorbția de rezonanță se produce cînd este satisfăcută condiția:

$$h\nu_r = g\mu_B H \tag{2.27}$$

în care g este un factor de valoare aproximativ 2 pentru electroni liberi, numit factor de despicare spectroscopică, $\mu_B = e\hbar/2m_0$ — magnetonul Bohr-Procopiu, iar h constanta lui Planck. Condiția de rezo-

nanță se poate explica, în primă aproximație, neglijînd contribuția momentului cinetic al electronului. În această aproximație momentul cinetic al electronului se scrie sub forma: $m\sqrt{s(s+1)}\ \hbar$, s fiind un multiplu de 1/2. Pentru electronul liber: $s = 1/2$ și proiecția spinului pe axa unui cîmp magnetic exterior H are valorile $\hbar/2$ și $-\hbar/2$. Celor două valori ale proiecției spinului le corespund două nivele energetice distincte:

$$E = \pm \frac{1}{2} g\mu_B H \tag{2.28}$$

între care există o diferență energetică:

$$\Delta E = g\mu_B H. \tag{2.29}$$

Această relație ne arată că există două subnivele Zeeman ale stării electronice fundamentale între care se pot induce tranziții de rezonanță care satisfac condiția (2.27).

Acest raționament este general și se aplică la orice ion paramagnetic al cărui moment cinetic poate avea $2s + 1$ orientări față de direcția unui cîmp magnetic exterior H. Deci un nivel energetic fundamental, degenerat după spin de $2s + 1$ ori, se despică în $2s + 1$ subnivele între care există diferența energetică ΔE. Astfel condiția de rezonanță (2.27) reprezintă cuanta de energie necesară electronului pentru a efectua tranziția dintre două nivele energetice vecine: $h\nu = E_2 - E_1$, energie pe care o absoarbe de la cîmpul de microunde aplicat. Tranziția indusă între cele două subnivele Zeeman ale stării fundamentale, sub influența cîmpului de microunde, se traduce printr-o curbă de absorbție numită semnal de rezonanță. De aici rezultă că rolul cîmpului magnetic exterior constant, de intensitate H, se reduce la ridicarea degenerării de spin a nivelelor energetice.

Cîmpul de microunde poate stimula atît tranzițiile de rezonanță, de absorbție, de pe nivelul energetic inferior pe nivelul energetic superior, cît și tranzițiile inverse, de emisie. Experiența arată că procesele de absorbție și emisie, la frecvența de rezonanță, sînt continue și deci pentru a observa fenomenul de rezonanță — absorbția trebuie ca numărul actelor de absorbție să depășească cu mult numărul actelor de emisie, ceea ce se produce de fapt.

În adevăr să considerăm un număr N de electroni liberi distribuiți pe două nivele energetice separate prin energia ΔE și să admitem că pe nivelul inferior se găsesc n_1 electroni, iar pe cel superior n_2 electroni, astfel încît $n_1 + n_2 = N$. Sub influența cîmpului de microunde, la frecvența de rezonanță au loc tranziții electronice în ambele sensuri cu aceeași probabilitate. Dacă inițial $n_1 > n_2$ atunci în urma tranzițiilor

Scanned with OKEN Scanner

efectuate se produce un proces de depopulare a nivelului inferior pînă cînd se ajunge la starea de egalizare a populațiilor nivelelor: $n_1 = n_2 = N/2$. Din acest moment, fenomenul de absorbție nu se mai poate observa. În realitate, electronii sînt situați în rețeaua cristalină și sînt în permanentă interacțiune cu ea, avînd loc și un schimb de energie. Deci sistemul tinde în mod natural spre o stare de echilibru termic care este descrisă de distribuția lui Boltzmann:

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\Delta E/kT} \tag{2.30}$$

Se constată astfel că în mod natural, la echilibru termic, este satisfăcută condiția: $n_1 \gg n_2$ și numărul actelor de absorbție-rezonanță depășește cu mult pe cel al actelor de emisie. Deci fenomenul de rezonanță poate fi înregistrat în mod continuu din cauza schimbului de energie dintre sistemul de spini și rețeaua cristalină. Acest proces de schimb de energie se produce atît de rapid încît la frecvențele de rezonanță utilizate raportul n_2/n_1 se modifică extrem de puțin față de starea normală de echilibru. Acest proces de interacțiune, dintre sistemul de spini și rețea și în cadrul sistemului de spini, se numește *relaxare paramagnetică*.

În afara interacțiunilor descrise mai sus, ionul paramagnetic mai interacționează și cu cîmpurile interne cum sînt: cîmpul electric cristalin al rețelei, cîmpul magnetic hiperfin al nucleului atomic, cîmpul electric de cvadripol al nucleului etc., ceea ce duce la despicări suplimentare ale nivelelor energetice și deci la o structură complexă a spectrului de rezonanță.

Spectrul de rezonanță electronică de spin se poate prezenta sub forma a două structuri:

a) *structura fină*, cauzată de interacțiunile fine care se produc sub acțiunea combinată a cîmpului cristalin și a interacțiunilor spin-orbită care conduc la ridicarea parțială sau totală a degenerării de spin, chiar în absența cîmpului magnetic exterior. Despicarea care se produce în acest caz se numește cîmp de nul;

b) *structura hiperfină* cauzată de interacțiunile hiperfine care apar în substanțele paramagnetice la care nucleul are moment magnetic nenul. În cîmpul magnetic static, spinul nuclear I poate lua $2I + 1$ orientări. Deci asupra electronului vor acționa $2I + 1$ cîmpuri locale distincte, care suprapunîndu-se peste cîmpul magnetic static, vor duce la posibilitatea de îndeplinire a $2I + 1$ condiții de rezonanță în locul uneia și deci la apariția unui număr corespunzător de linii de rezonanță de egală intensitate și echidistante.

Scanned with OKEN Scanner

Din leagea de distribuție a lui Boltzmann la echilibru rezultă că la temperatura camerei diferența de populație dintre cele două subnivele este foarte mică. Deci energia absorbită de electroni de la cîmpul electromagnetic este foarte mică și măsurarea ei este dificilă. Creșrerea cantității de energie absorbită de electroni se poate realiza prin mărirea cantității de substanță paramagnetică, deci a numărului de spini necompensați. O altă posibilitate constă în coborîrea temperaturii probei și în mărirea intensității cîmpului magnetic exterior. Conform condiției de rezonanță, aceasta conduce la creșterea frecvenței cîmpului electromagnetic în domeniul microundelor. În RES se utilizează în mod curent următoarele benzi de frecvență: banda X(5,2—19 GHz), banda K(19—36 GHz) și banda Q(36—46 GHz), care corespund cîmpurilor magnetice cu intensități de: 3 000, 9 000 și 18 000 Oe. Schema de principiu a unui spectrograf RES este dată în figura 2.35.

Cîmpul magnetic de microunde este creat cu ajutorul unor oscilații electromagnetice de frecvență ultraînaltă, cu o mare stabilitate a frecvenței și puterii de emisie. Generatoarele de microunde utilizate la spectrometrele RES folosesc frecvent clistronul reflex, iar transmisia energiei de microunde se face prin intermediul ghidurilor de unde.

Cavitățile rezonatoare ale spectrometrelor RES au rolul de a crea, în locul în care se găsește proba paramagnetică, un cîmp magnetic de ultraînaltă frecvență. După felul cavității de rezonanță folosite, spectrometrele RES pot fi: spectrometre cu cavitate de reflexie și spectrometre cu cavitate de transmisie.

Pentru o bună funcționare a spectrometrelor RES este necesar să fie îndeplinite o serie de condiții de ordin tehnic. Una din aceste condiții constă în crearea unui cîmp magnetic static cît mai constant și mai omogen. De exemplu, dacă se studiază radicali liberi în corpuri solide, amorfe sau sticloase, lărgimea liniei de rezonanță este mai mare de 160 A/m și deci neomogenitatea dată de magnet în volumul probei trebuie să fie mai mică de 8 A/m. În cazul liniilor mult mai subțiri ce se obțin la studierea substanțelor în soluții, neomogenitatea nu poate fi mai mare de 1 mOe, însoțită și de o mare stabilitate în timp.

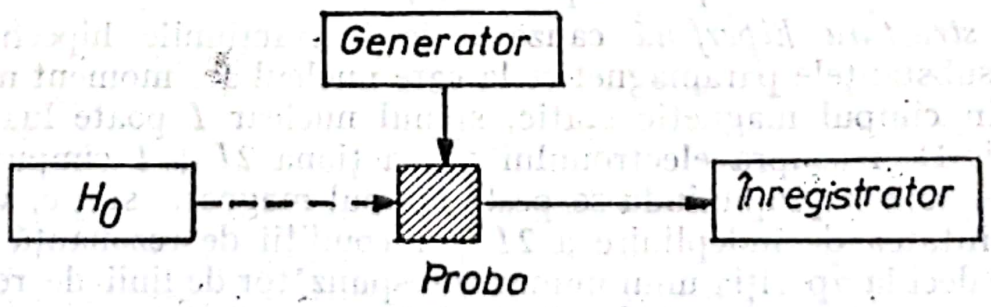


Fig. 2.35

Scanned with OKEN Scanner

O altă condiție constă în obținerea de la generatorul de microunde a unei puteri cu o frecvență cît mai stabilizată prin intermediul unui stabilizator automat de frecvență.

Este, de asemenea, necesar să se elimine în totalitate sursele de zgomot care sînt foarte dăunătoare datorită puterilor mici la care se lucrează. În cazul spectrometrelor RES aceste surse sînt: fluctuația curentului detectorului, variația puterii și frecvenței clistronului, vibrațiile mecanice etc.

2.6.4. REZONANȚA MAGNETICĂ NUCLEARĂ

Nucleul atomic posedă un moment magnetic nuclear legat de numărul cuantic de spin **I** prin relația:

$$\boldsymbol{\mu}_I = g_I \mu_n \mathbf{I}, \quad |\mathbf{I}| = \sqrt{I(I+1)} \tag{2.31}$$

unde g_I este numit factor g-nuclear definit analog factorului Landé, iar μ_n este magnetonul nuclear.

Dacă numărul particùlelor nucleare este impar, atunci I are valoarea semiîntreagă, iar cînd acest număr este par, I are o valoare întreagă. Dacă și numărul protonilor și al neutronilor este par, atunci I are valoarea zero.

Pentru momentul nuclear, se mai poate utiliza și relația:

$$\boldsymbol{\mu}_I = \gamma \hbar \mathbf{I} \tag{2.32}$$

în care γ este raportul giromagnetic nuclear, caracteristic pentru fiecare element.

Într-un cîmp magnetic omogen și constant $\mathbf{H}_0$ nivelele energetice nucleare corespunzătoare stărilor cu diferite valori ale proiecției spinului nuclear pe direcția cîmpului se despică în $(2I + 1)$ subnivele energetice, energia fiecărui nivel fiind determinată de valoarea numărului m_I — număr cuantic magnetic:

$$E_m = -\gamma \hbar m_I H_0 \text{ sau } E_m = -g_I \mu_n m_I H_0 \tag{2.33}$$

în care g_I se mai numește factor de despicare spectroscopică, iar m_I poate lua valorile:

$$m_I = -I_1 - (I-1), \ldots, -1, 0, +1, \ldots, I-1, I \tag{2.34}$$

Distanța dintre două nivele va fi deci:

$$\Delta E = \gamma \hbar H_0$$

iar între subnivele pot avea loc tranziții nucleare dominate de regula de selecție:

$$\Delta m_I = \pm 1. \tag{2.35}$$

Scanned with OKEN Scanner

Deci radiația electromagnetică poate provoca o tranziție nucleară în cazul în care este îndeplinită condiția:

$$h\nu_0 = g_I \mu_n H_0 \text{ sau } h\nu_0 = \gamma \hbar H_0 \tag{2.36}$$

care se mai poate scrie și sub forma:

$$\omega = \gamma H_0 \tag{2.37}$$

care constituie condiția de rezonanță nucleară. Din condiția de rezonanță nucleară se constată că frecvența radiației electromagnetice de tranziție nucleară este direct proporțională cu cîmpul magnetic aplicat probei. Această frecvență are o valoare specifică fiecărui tip de nucleu.

Tranzițiile care satisfac condiția (2.37) pot fi produse cu ajutorul unei radiații electromagnetice polarizate circular într-un plan perpendicular pe direcția cîmpului H_0.

Fenomenul de rezonanță magnetică nucleară (RMN) se evidențiază prin absorbția de energie de la cîmpul magnetic de radiofrecvență aplicat unui sistem de spini care se află într-un cîmp magnetic static.

Principalele metode care utilizează fenomenul RMN se împart în metode staționare, în care cîmpul de radiofrecvență este aplicat continuu și metode în impulsuri, în care cîmpul este aplicat în intervale de timp foarte scurte.

Metode staționare. La metodele RMN staționare absorbția de rezonanță se observă prin introducerea probei într-un circuit de radiofrecvență ai cărui parametri electrici se vor schimba în momentul producerii rezonanței. Schema de principiu a unui astfel de montaj este dată în în fig. 2.36.

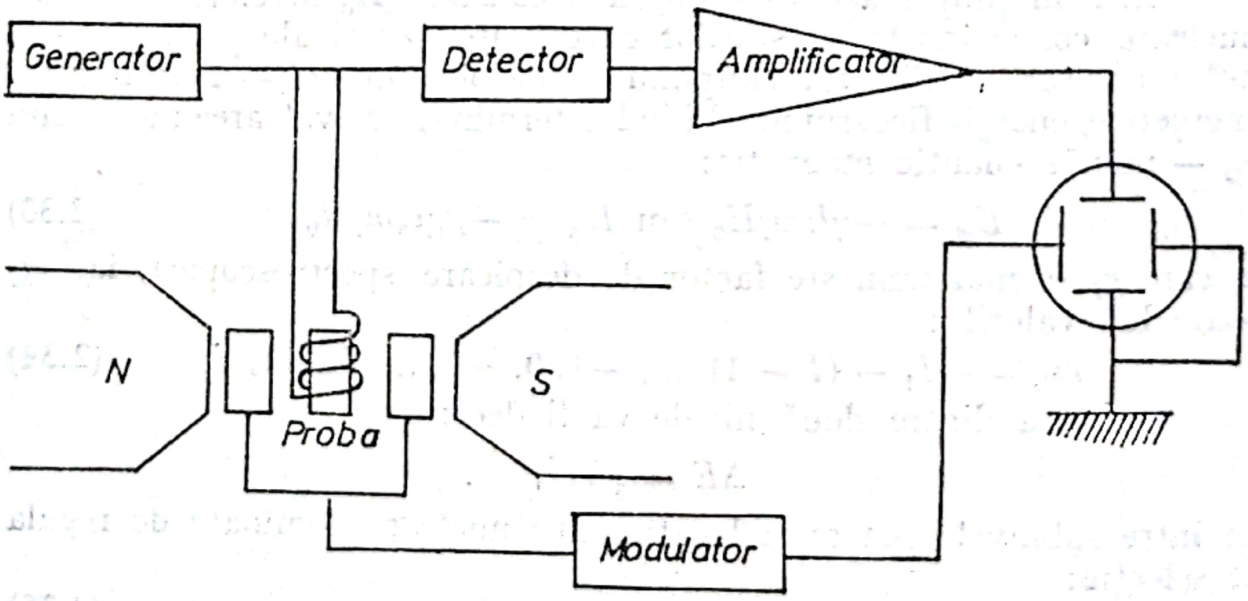


Fig. 2.36

Scanned with OKEN Scanner

Proba P care conține nucleele de studiat se introduce în cîmpul magnetic $\mathbf{H}_0$ produs de piesele polare (N, S). Prin orientarea momentelor magnetice nucleare în lungul cîmpului magnetic se obține un moment rezultant macroscopic $\mathbf{M}$. Dacă în jurul probei se înfășoară o bobină cu axa perpendiculară pe direcția lui H_0 și i se aplică un semnal de radiofrecvență, prin probă va lua naștere un cîmp oscilant slab: $\mathbf{H}_1$ ($H_1 \ll H_0$). Cînd valoarea frecvenței se apropie de cea corespunzătoare rezonanței, cîmpul H_1 începe să depărteze vectorul $\mathbf{M}$ de direcția lui $\mathbf{H}_0$. La rezonanță $\mathbf{M}$ își va schimba orientarea față de direcția cîmpului datorită absorbției de energie de la cîmpul $\mathbf{H}_1$. Absorbția de energie va duce la scăderea tensiunii din circuitul bobinei. Această cădere de tensiune se detectează, se amplifică și se aplică unui osciloscop. De obicei pentru a observa absorbția de rezonanță, frecvența generatorului de radiofrecvență rămîne constantă, iar cîmpul magnetic static se modulează cu o frecvență de 25—50 Hz și o amplitudine de cîțiva Oe.

Metode în impulsuri. Metodele de RMN în impulsuri au la bază fenomenul ecoului de spin (O. Hahn a arătat că acțiunea asupra sistemului de spini a unui impuls secundar la un timp t după un prim impuls duce la apariția ecoului de spin, după un timp $2t$). Acest tip de spectrometre furnizează informații asupra mecanismului de relaxare în mod direct, din timpul de amortizare a amplitudinii semnalului. Schema de principiu a unui montaj în impulsuri este prezentată în fig. 2.37. Generatorul de radiofrecvență produce impulsuri dreptunghiulare de o anumită durată t_i cu o pauză între ele: τ. Pentru detectarea semnalului de spin se utilizează scheme în punte. În asemenea montaje, bobina joacă rol de emițător în timpul acțiunii impulsului și de receptor în intervalul dintre impulsuri. Schemele în punte care se utilizează dau numai semnalul de absorbție, care este apoi amplificat, detectat și aplicat plăcilor unui oscilograf.

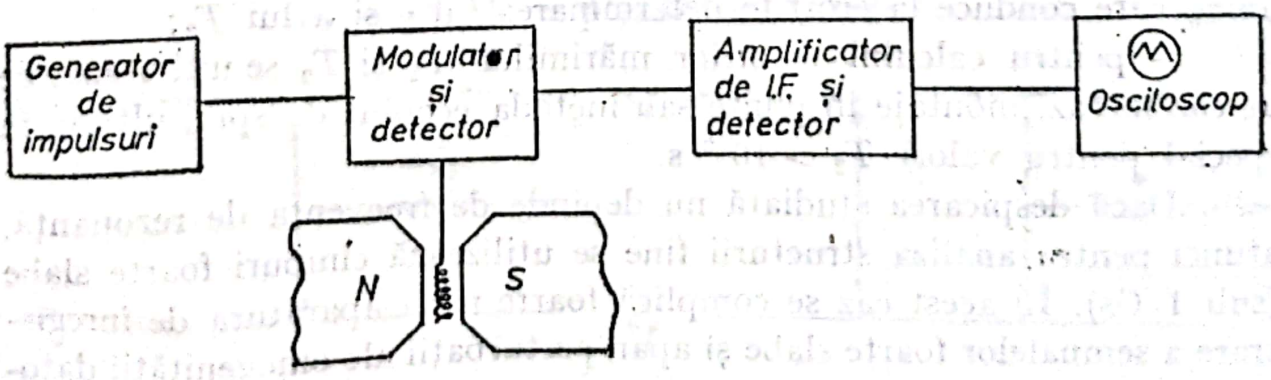


Fig. 2.37

Pentru buna funcționare a spectrometrelor moderne de RMN trebuie îndeplinite o serie de condiții dintre care amintim: cîmpul magnetic constant să fie omogen (de ordinul 10^{-8}) și cît mai constant. Pentru a evita lărgirea liniei de rezonanță, nestabilitatea cîmpului nu trebuie să depășească 10^{-9}; absorbția trebuie să fie cît mai stabilă, adică să fie îndeplinită condiția: $dH_0/dt \ll \delta(\delta H_0)^2$, unde δH_0 este lărgimea liniei măsurată în unități de cîmp, iar dH_0/dt viteza de variație a cîmpului. În caz contrar apar procese nestaționare care deformează linia de rezonanță; amplitudinea cîmpului oscilant slab H_1 să nu depășească valori prea mari pentru a se evita saturația; raportul semnal/zgomot să fie cît mai ridicat pentru ca măsurarea liniei de rezonanță să fie cît mai precisă. De obicei acest raport crește o dată cu frecvența și cu factorul de calitate al circuitului și este caracteristic fiecărei specii de nuclee; temperatura mediului să fie cît mai constantă; stabilitatea frecvenței — la aparatele care lucrează cu frecvențe standard — să fie de ordinul a 10^{-9}.

Metodele de RMN se utilizează la determinarea raportului giromagnetic și a mecanismelor de interacțiune spin-rețea și spin-spin, caracterizate de timpii de relaxare respectivi: T_1 și T_2. Valorile mărimilor T_1 și T_2 sînt cuprinse în intervalul de la 10^{-6} pînă la cîteva minute. Întrucît metodele de RMN au un caracter general, în practică se impun condiții cu caracter orientativ în alegerea metodei ce va fi folosită:

— amplitudinea semnalului este proporțională cu mărimea: $N\sqrt{T_2/T_1}$, unde N este densitatea momentelor magnetice. La lichide și gaze raportul $T_2/T_1 \approx 1$ și este indicată metoda cu detector în punte, iar la solide, la care $T_2 \ll T_1$ se utilizează metoda cu detector de spin;

— o deosebită importanță o are și lărgimea liniei de rezonanță; liniile foarte largi ($T_2 < 10^{-3}$ s) se evidențiază cu ajutorul schemelor cu detector de spin, iar liniile înguste cu ajutorul schemelor în punte;

— la viteze mari în modulare se produce o nesimetrie în forma liniei, care conduce la erori în determinarea lui γ și a lui T_2;

— pentru calculul valorilor mărimilor T_1 și T_2 se utilizează, de la caz la caz, montaje în punte sau metoda ecoului de spin, ultima în special pentru valori $T_2 > 10^{-3}$ s.

Dacă despicarea studiată nu depinde de frecvența de rezonanță, atunci pentru analiza structurii fine se utilizează cîmpuri foarte slabe (sub 1 Gs). În acest caz se complică foarte mult aparatura de înregistrare a semnalelor foarte slabe și apar perturbații ale omogenității datorate cîmpului magnetic terestru.

Scanned with OKEN Scanner

2.6.5. EFECTUL MÖSSBAUER

Rezonanța nucleară gama sau efectul Mössbauer este o metodă spectroscopică bazată pe emisia, absorbția sau împrăștierea radiației gama în cazul nucleelor încorporate în corpurile solide. Avînd o poziție interdisciplinară, prin situarea sa la limita dintre fizica nucleară și fizica solidului, efectul Mőssbauer reprezintă o nouă metodă cu vaste aplicații în fizica nucleară, fizica solidului, chimie, metalurgie și biofizică.

Emisia și absorbția de rezonanță nucleară fără recul a radiației gama de joasă energie sînt analoge cu fenomenul corespunzător din optică și pot fi explicate după cum urmează. Un foton emis la tranziția din starea inițială excitată E_i în starea fundamentală E_f induce o absorbție de rezonanță într-un atom sau nucleu identic. Atomul sau nucleul astfel excitat revine în starea fundamentală prin emisia unei cuante de aceeași frecvență. Cele două procese: de absorbție și reemisie sînt independente (fig. 2.38).

Deși s-ar părea că problemele de rezonanță optică și nucleară sînt foarte asemănătoare, totuși la o examinare atentă se constată că există între ele o deosebire esențială: la tranzițiile optice este vorba de trecerea electronilor de pe păturile exterioare ale învelișului atomic, pe cînd la tranzițiile gama este vorba de variații ale stărilor energetice ale nucleului. În ambele cazuri sînt emise sau absorbite cuante ale cîmpului electromagnetic, dar cuantele gama au o energie mult mai mare decît fotonii produși în învelișul atomic.

Să facem mai întîi o analiză a cinematicii radiației gama pentru un atom liber. Fie un atom sau un nucleu izolat de masă M, inițial în repaus, și să notăm cu $\mathbf{p}_\gamma$ impulsul cuantei γ emise și cu $E_0 = E_i - E_f$ diferența energetică dintre cele două nivele. Aplicînd legea conservării impulsului rezultă că la emisia unei cuante γ de către nucleu, impulsul primit de acesta va fi: $\mathbf{P} = -\mathbf{p}_\gamma$. Deci energia de recul a atomului sau a nucleului va fi:

$$E_r = P^2/2M = p_\gamma^2/2M = E_{\gamma e}^2/2MC^2 \qquad (2.38)$$

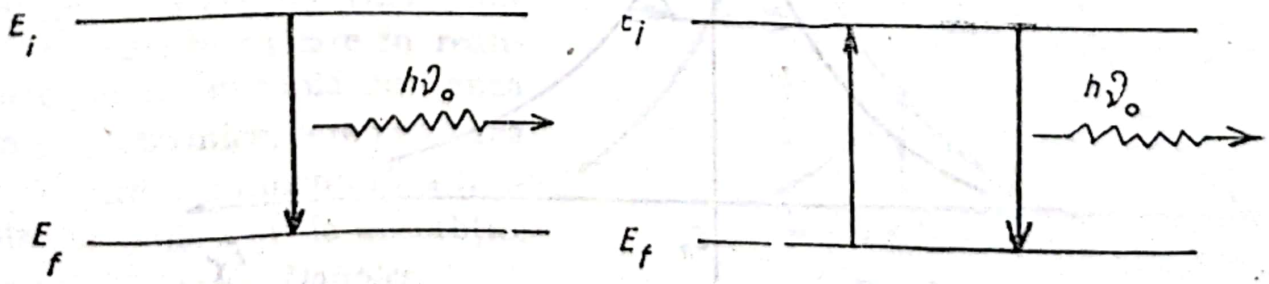


Fig. 2.38

Scanned with OKEN Scanner

unde $E_{\gamma e}$ este energia cuantei emise. Din aplicarea legii conservării energiei rezultă

$$E_0 = E_{\gamma e} + E_r \tag{2.39}$$

și întrucît $E_r \ll E_{\gamma e}$ se obține:

$$E_r \cong E_0^2/2Mc^2 \tag{2.40}$$

relație care ne dă dependența energiei de recul de diferența energetică dintre cele două nivele. Deci energia cuantei emise va fi mai mică decît valoarea dată de diferența energetică a celor două nivele și anume:

$$E_{\gamma e} = E_0 - E_r \tag{2.41}$$

Un calcul mai exact ne arată că starea excitată E_i nu poate fi caracterizată printr-o energie bine definită ci printr-o probabilitate $w(E)$ de a avea energia E distribuită în jurul energiei E_0, dată de relația Breit-Wigner (fig. 2.39);

$$w(E) = \gamma^2/4/(E - E_0)^2 + \gamma^2/4 \tag{2.42}$$

în care γ este lărgimea naturală a liniei legată de timpul de viață τ a stării excitate prin relația: $\gamma\tau = \hbar$.

Deci dacă se ține cont de recul, cuanta emisă în tranziția de la E_i la E_f se prezintă sub forma unei distribuții energetice centrate în jurul lui $E_0 - E_r$, avînd forma liniei naturale de lărgime γ.

Într-un proces de absorbție de rezonanță cînd o cuantă de energie $E_{\gamma e}$ și de impuls $\mathbf{p}_\gamma$ întîlnește un nucleu absorbant de masă M, care inițial este în repaus, impulsul $\mathbf{p}_\gamma$ al cuantei este complet transferat

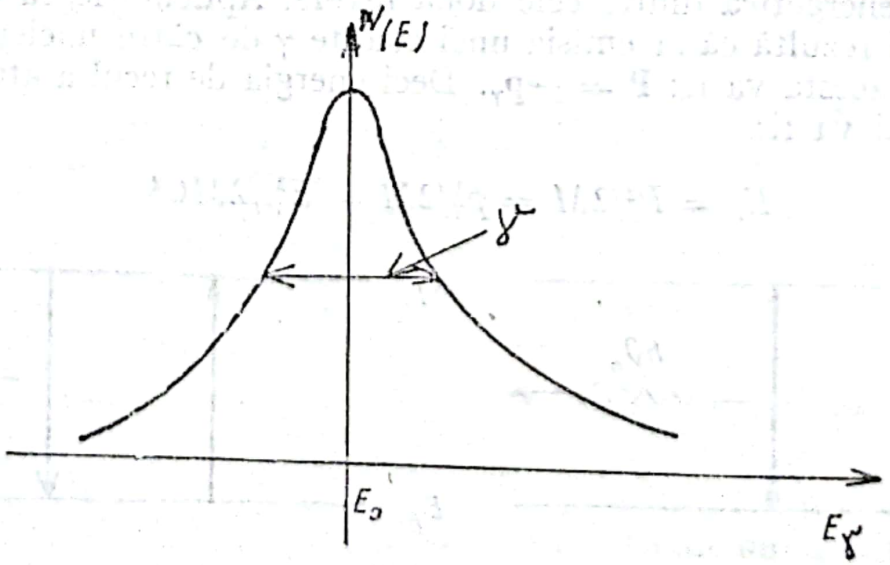


Fig. 2.39

Scanned with OKEN Scanner

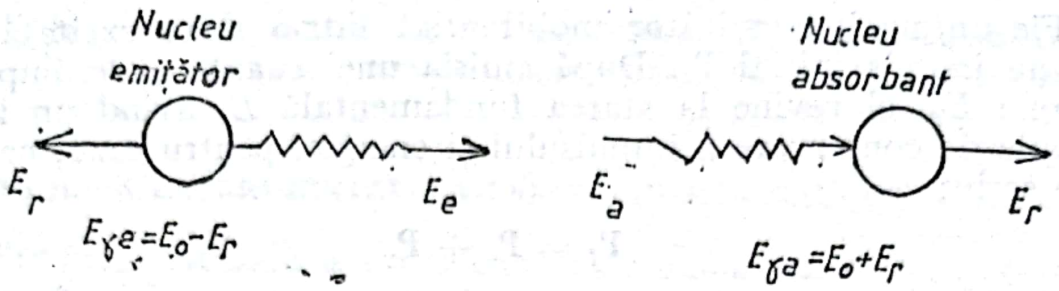


Fig. 2.40

nucleului absorbant. Pentru a excita nivelul de energie E_0 al nucleului absorbant este necesar ca radiația incidentă să posede o energie:

$$E_{\gamma a} = E_0 - E_r \tag{2.43}$$

Deci, datorită reculului, energia cuantei emise de un nucleu emițător $E_{\gamma e}$ diferă de energia necesară nucleului absorbant $E_{\gamma a}$ pentru a se produce absorbția de rezonanță (fig. 2.40).

Rezultă, deci, că rezonanța se produce numai dacă cuantele incidente posedă atît o energie necesară pentru a atinge starea energetică E_i, cît și energia de recul E_r, care trebuie furnizată nucleului absorbant. De aici concluzia că rezonanța se realizează numai pentru partea de suprapunere a liniilor de emisie și de absorbție, după cum se arată în fig. 2.41, adică atunci cînd este îndeplinită condiția:

$$2E_r \lesssim \gamma \tag{2.44}$$

Pentru tranzițiile nucleare de interes în efectul Mössbauer, lărgimea liniei este situată în intervalul: 10^{-10} eV $< \gamma <$ 10^{-4} eV iar energiile de recul sînt cuprinse în domeniul: 10^{-3} eV $< E_r <$ 10 eV. Deci relația (2.14) nu este îndeplinită din cauza valorilor mari ale energiilor de recul. Pentru tranziţiile optice această relație este întotdeauna îndeplinită.

În cele demonstrate pînă aici s-a presupus că sistemul emițător și cel absorbant sînt în repaus, lucru care în realitate nu se întîmplă din cauza mișcării termice, care provoacă o lărgire suplimentară a liniilor de emisie și de absorbție, numită *lărgire Doppler*.

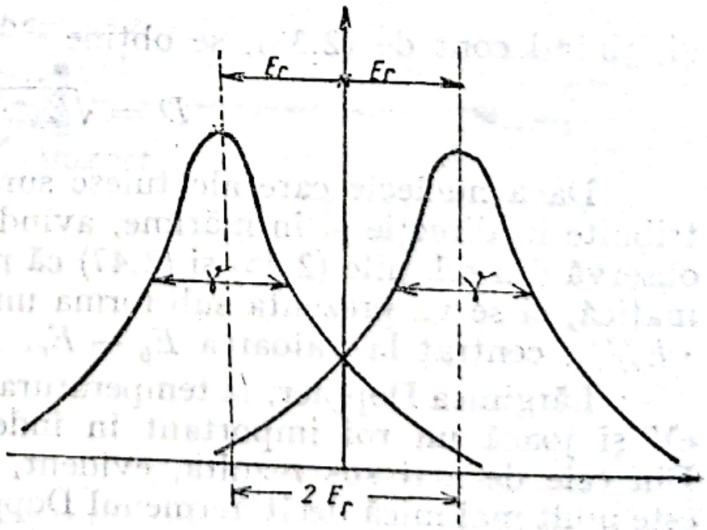


Fig. 2.41

Fie un nucleu emițător mobil aflat într-o stare excitată E_i și avînd un impuls inițial $\mathbf{P}_i$. După emisia unei cuante γ de impuls $\mathbf{p}_\gamma$ și energie E_γ, el revine la starea fundamentală E_f avînd un impuls $\mathbf{P}_0$. Legile de conservare a impulsului și energiei pentru cazul nerelativist se scriu:

$$\mathbf{P}_i = \mathbf{P}_0 + \mathbf{P}_\gamma$$

$$E_i = \frac{P_i^2}{2M} = E_f + \frac{P_0^2}{2M} + E_\gamma$$

Din aceste relații rezultă:

$$E_\gamma = E_0 + \frac{\mathbf{P}_i \cdot \mathbf{p}_\gamma}{M} - \frac{\mathbf{p}_\gamma^2}{2M}$$

sau

$$E_r = E_0 - E_r + 2D \cos(\mathbf{P}_i, \mathbf{p}_\gamma) \tag{2.45}$$

unde s-a notat

$$D = \frac{1}{2M} |\mathbf{P}_i| |\mathbf{p}_\gamma| \tag{2.46}$$

Termenul D, numit termen Doppler se poate scrie sub o formă convenabilă dacă se introduce energia cinetică E_N a nucleului înainte de emisie:

$$E_N = \frac{P_i^2}{2M} = \frac{Mv_i^2}{2}$$

și, ținînd cont de (2.38), se obține

$$D = \sqrt{E_N \cdot E_r}. \tag{2.47}$$

Dacă nucleele care alcătuiesc sursa emițătoare posedă viteze distribuite în direcție și în mărime, avînd o energie cinetică medie $\bar{E}_N$, se observă din relațiile (2.45) și (2.47) că radiația emisă nu va fi monocromatică, ci se va prezenta sub forma unui spectru de lărgime $\bar{D} = (\bar{E}_N \cdot E_r)^{1/2}$, centrat la valoarea $E_0 - E_r$.

Lărgimea Doppler, la temperatura camerei, este de ordinul a 10^{-1} eV și joacă un rol important în îndeplinirea condiției de rezonanță. Din cele de mai sus rezultă, evident, că lărgimea naturală a liniei γ este mult mai mică decît termenul Doppler D. Dificultățile întîmpinate în observarea absorbției de rezonanță nucleară se datoresc distanțelor

Scanned with OKEN Scanner

mari dintre centrele liniilor gama de emisie și de absorbție, ceea ce conduce la secțiuni eficace extrem de mici pentru procesul de absorbție de rezonanță.

METODICA EXPERIMENTALĂ A EFECTULUI MÖSSBAUER

Lărgimea naturală a liniei cuantelor gama emise fără recul fiind extrem de mică, de exemplu radiația gama de 14,4 keV a ^{57}Fe are o distribuție spectrală de $5 \cdot 10^{-9}$ eV, rezultă un raport γ/E_γ de ordinul a $3 \cdot 10^{-13}$. Din această cauză schimbări foarte mici ale energiei cuantelor gamma emise sînt suficiente pentru a deranja condiția de rezonanță. Aceste modificări foarte mici au fost realizate de Mössbauer prin utilizarea efectului Doppler. În cazul ^{57}Fe modificări Doppler cu viteze în domeniul zecimilor de mm/s pot schimba complet realizarea condiției de rezonanță.

Pentru observarea experimentală a efectului Mössbauer se pot utiliza două aranjamente: tehnica de rezonanță și cea a împrăștieri de rezonanță. În primul caz se observă transmisia radiației gama printr-un absorbant, viteza relativă dintre sursă și absorbant fiind modificată într-un domeniu potrivit pentru a obține efectul sub forma absorbției de rezonanță.

Împrăștierea de rezonanță sau fenomenul de reemisie se poate observa la diferite unghiuri de împrăștiere. În figura 2.42 este reprezentat aranjamentul experimental de transmisie și de împrăștiere. Detectorul, care este un contor gama, de exemplu un cristal scintilator cu un fotomultiplicator, detectează cuantele gama emise de sursă, care au trecut prin absorbant. Absorbantul poate fi mișcat cu o viteză relativă

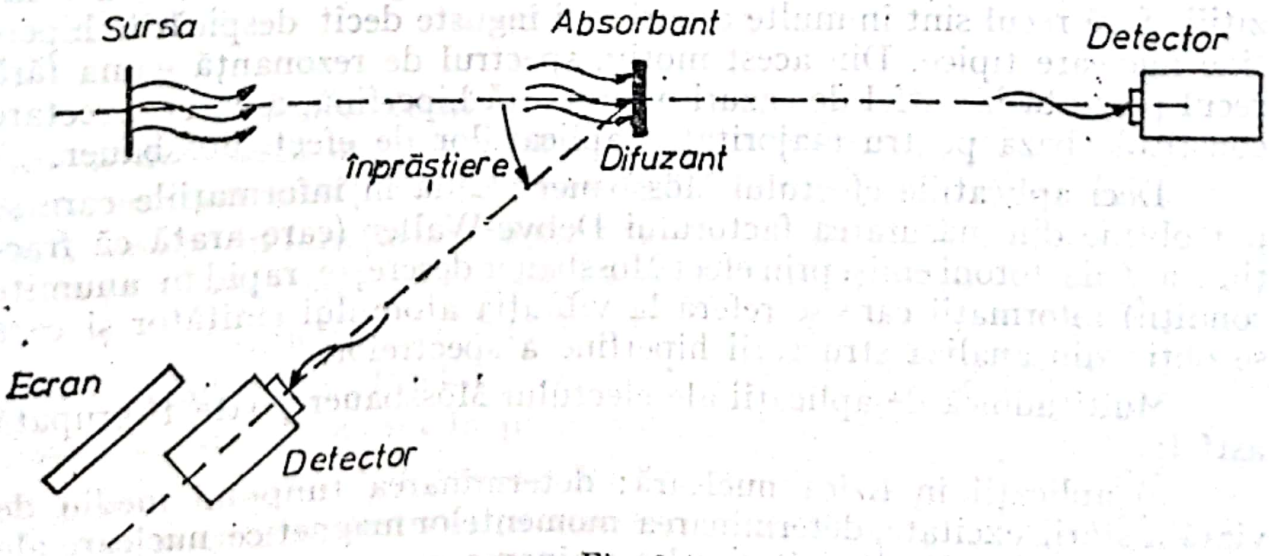


Fig. 2.42

$+ v$, $- v$ față de sursă, ceea ce conduce la o variație a energiei cuantei gamma incidente în raportul $\Delta E/E = \pm v/c$ și deci, dacă ΔE este comparabil cu γ, are loc o schimbare a condițiilor în care se petrece absorbția.

Experimental se determină numărul de pulsuri în detector N, în funcție de viteza v, trasîndu-se spectrul de viteză. Datorită mișcării relative sursă-absorbant se realizează o baleiere a energiei cuantelor gamma explorîndu-se în acest fel spectrul de linii al absorbantului sau al sursei.

Pentru observarea efectului Mössbauer se folosește un echipament compus în principal din: sursa de radiații, absorbantul, un sistem care realizează mișcarea relativă dintre sursă și absorbant și un detector de radiații. Deci, din punct de vedere experimental, trebuie rezolvate probleme tipice de măsurare a radiației gama de joasă energie și de realizare a unor viteze variabile controlate în timp.

Descoperirea efectului Mössbauer s-a făcut pe nuclee de ^{191}Ir la cercetarea absorbției razelor gama de 129,6 keV. Energia de rezonanță a cuantelor gama fiind mare, intensitatea liniei era mică și de aceea absorbția de rezonanță a putut fi observată la temperaturi scăzute.

Aplicațiile efectului Mössbauer. Majoritatea aplicațiilor metodei de rezonanță nucleară gama de emisie sau de absorbție au la bază faptul că această metodă utilizează linii gama cu o lărgime foarte apropiată de cea naturală. Efectul Mössbauer întrece în rezoluție toate metodele spectrometrice cunoscute întrucît el poate să măsoare variații relative ale energiei mai mici decît γ/E, care, după cum am văzut pentru ^{57}Fe este de $3 \cdot 10^{-13}$. Lărgimile naturale ale liniilor gama asociate cu tranzițiile fără recul sînt în multe cazuri mai înguste decît despicările hiperfine nucleare tipice. Din acest motiv, spectrul de rezonanță gama fără recul prezintă în astfel de cazuri o structură hiperfină, a cărei cercetare constituie baza pentru majoritatea aplicațiilor de efect Mössbauer.

Deci aplicațiile efectului Mössbauer rezidă în informațiile care se pot obține din măsurarea factorului Debye-Waller (care arată că fracțiunea f de fotoni emiși prin efect Mossbauer descreşte rapid în anumite condiții) informații care se referă la vibrația atomului emițător și care se obțin din analiza structurii hiperfine a spectrelor.

Multitudinea de aplicații ale efectului Mössbauer poate fi grupată astfel:

a) aplicații în fizica nucleară: determinarea timpului mediu de viață a stării excitate, determinarea momentelor magnetice nucleare ale stării fundamentale și excitate, determinarea momentelor cuadripolare

Scanned with OKEN Scanner

electrice ale stării fundamentale și excitate nucleare, determinarea relativă a variației razei nucleare în stare excitată față de starea fundamentală;

b) aplicații în fizica solidului: determinarea cîmpului magnetic hiperfin la nucleu, determinarea gradientului de cîmp electric creat de electronii atomului și de vecinătatea sa, determinarea densității de sarcină electronică din nucleu, studiul proprietăților magnetice ale metalelor, compușilor intermetalici, aliajelor, feritelor, feroelectricilor etc, studiul tranzațiilor de fază, studiu dinamicii rețelei cristaline, studiul fenomenelor de relaxare în cristale, cercetarea defectelor de iradiere în solide;

c) aplicații în fizica generală și în tehnică: verificarea echivalenței dintre forța inerțială și forța gravitațională, evidențierea deplasării termice spre roșu, verificarea teoriei lui Einstein cu privire la creșterea energiei unei cuante gama care cade în cîmpul gravitațional al Pămîntului, măsurători precise de viteze, deplasări, accelerații, presiuni înalte, temperaturi scăzute;

d) aplicații în chimie, biologice și biofizică: determinarea naturii legăturilor chimice, determinarea stării de valență a diferiților ioni studiul polimerilor, substanțelor amorfe, a sticlelor, etc. studiul cineticii reacțiilor chimice, consecințe chimice ale transformărilor nucleare, analize chimice, studiul hemoglobinei, enzimelor, acizilor nucleici, a proteinelor etc.

Evident că acestea sînt doar principalele aplicații ale efectului Mössbauer, existînd, de asemenea, multe alte aplicații în diverse alte domenii de activitate.

În continuare vom prezenta unele din cele mai utilizate metode de studiu, bazate pe efectul Mössbauer, care se folosesc în fizica solidului și în tehnică.

a) *Efectul Mössbauer în metale și aliaje*. Studiul interacțiunilor care se manifestă în spectrul Mössbauer conduce la obținerea de informații necesare interpretării unor proprietăți fizice, metalurgice, chimice, biofizice etc. în funcție de scopul urmărit și punctul de vedere adoptat.

Utilizarea spectroscopiei Mössbauer conduce la obținerea unei metode nedistructive de studiu a metalelor și aliajelor, metodă care permite evidențierea fazelor prezente într-un sistem, prin descompunerea spectrului de rezonanță în părți caracteristice fiecărei faze a aliajului.

Unii parametri caracteristici fierului (metalic pur în compuși și aliaje) ca: energia de tranziție scăzută (14,4 KeV), timp de viață mare pentru nivelul nuclear ($0{,}977 \cdot 10^{-7}$ s) și perioada de înjumătățire a

Scanned with OKEN Scanner

nucleului generator mare (270 zile), au făcut ca experiențele Mössbauer pe acest element să fie lesne de realizat și studiat. Mai mult, structura cristalină cubică a Fe metalic simplifică mult aspectul spectrului și calculele necesare, din cauza neapariției despicării cuadrupolare.

O primă concluzie rezultată constă în aceea că la plasarea unei probe de Fe într-un cîmp magnetic exterior, cîmpul magnetic efectiv nuclear este antiparalel cu magnetizarea macroscopică avînd valoarea $H_{ef} = -330$ kOe la $T = 293$ K. Valoarea negativă a cîmpului magnetic la nucleu se explică prin procesul de polarizare a învelișului electronic.

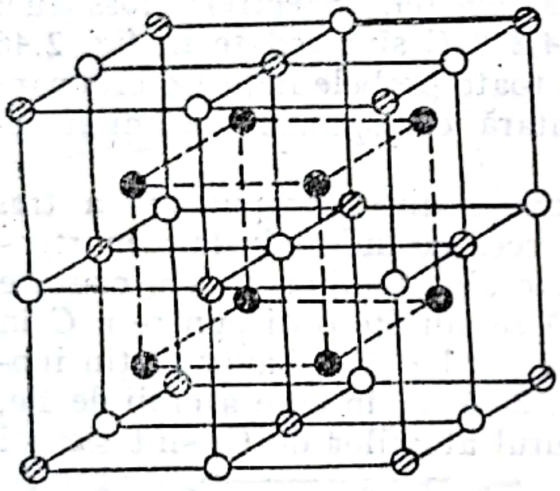
Să dăm, în continuare, un exemplu din care să se vadă ce informații ne poate oferi efectul Mössbauer în cazul unui aliaj binar: Fe—Al, care prezintă interes din punct de vedere magnetic. La acest aliaj, momentul magnetic al atomului de Fe depinde de configurația vecinilor de ordinul întîi. Atomii de Fe, cu trei sau mai puțini atomi de Al vecini de ordinul întîi, au momentul magnetic aproape egal cu al Fe pur. În cazul existenței a patru vecini de Al de ordinul întîi atomii de Fe au $\mu = 1{,}45\ \mu_B$, iar pentru mai mulți atomi vecini apropiați de Al, momentul magnetic al Fe este nul.

În figura 2.43 este prezentată rețeaua cristalină a aliajului FeAl cu 50% Al, rețea care, în general, poate fi considerată ca formată prin întrepătrunderea a două subrețele cubice simple. O primă rețea este formată numai din fier (Fe_A), fiecare atom avînd ca cei mai apropiați vecini atît atomii de fier cît și de Al, în număr variabil, funcție de concentrație. A doua subrețea (Fe_D) constă din atomi de Fe și de Al, fiecare atom de Fe avînd opt vecini de ordinul întîi de Fe (cei din subrețeaua A). Momentele magnetice ale atomilor de Fe din rețeaua Fe_D sînt apropiate de cel al Fe pur, în timp ce majoritatea atomilor din subrețeaua A au momentul magnetic nul.

Spectrele Mössbauer, pentru un aliaj de Fe—Al, cu 24,3% atomi de Al, funcție de temperatură sînt prezentate în fig. 2.44. La temperatura de 20 °C structura magnetică hiperfină este complicată. În intervalul de temperaturi 510—650 °C peste structura hiperină magnetică, care indică prezența unei structuri ordonate magnetice (Fe_A), se suprapune o linie largă ce maschează două din cele șase componente ale spectrului hiperfin obișnuit al Fe. Pentru temperaturi de peste 650 °C apare o singură linie, ceea ce indică dezordinea magnetică.

Analizînd dependența interacțiunilor hiperfine la nucleul ^{57}Fe de vecinii acestuia s-au putut determina experimental cîmpurile hiperfine pentru o serie de alte aliaje ale Fe cu alte elemente.

Scanned with OKEN Scanner



● Fe în subrețeaua A
⊘ Fe în subrețeaua D
○ Al în subrețeaua D

Fig. 2.43

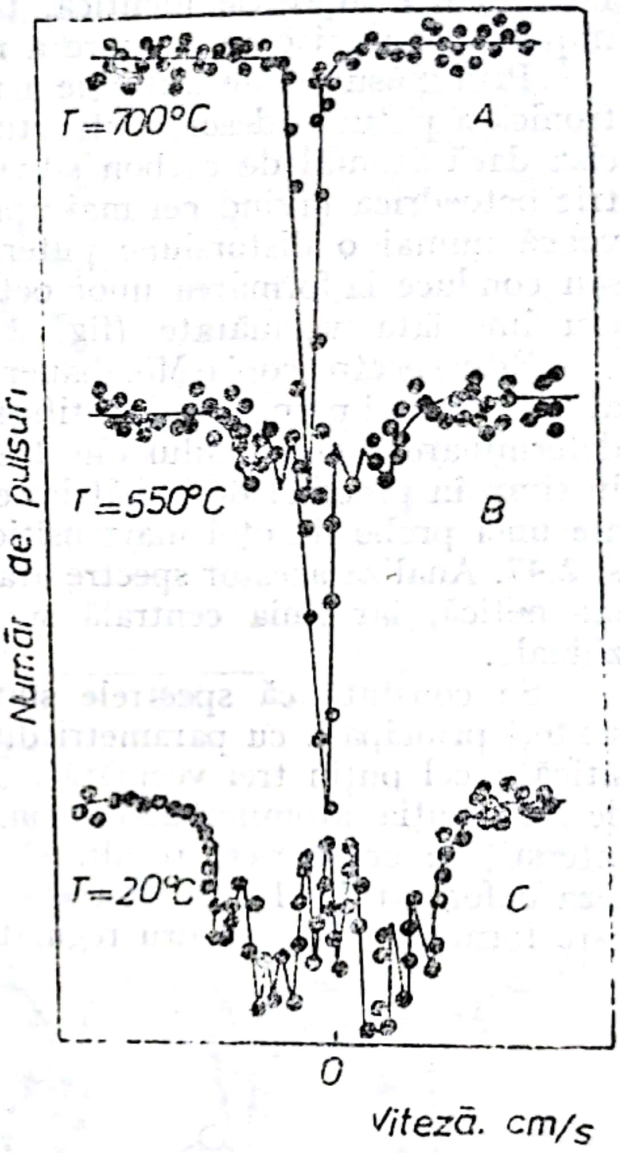


Fig. 2.44

b) *Studiul proprietăților oțelurilor prin efect Mössbauer*. Utilizarea efectului Mössbauer pentru determinarea unor proprietăți ale oțelurilor furnizează informații cu privire la deformațiile plastice, influența elementelor de aliere: C, Si, Ni, Cr etc., identificarea și analiza fazelor, influiența tratamentelor termomecanice etc. Probele din oțel utilizate la măsurători trebuie să aibă forma unor plăcuțe cu suprafața de aproximativ 1 cm² și grosimea de 30—50 μm. În cele ce urmează exemplificăm un mod de folosire a efectului Mössbauer la studiul fazelor într-un oțel martensitic.

Martensita este o fază metastabilă care se formează prin transformarea austenitei în martensită, care implică transformarea în stare solidă Fe γ(C)→Feα (C) prin tratament termic de călire. Întrucît ambele

faze au o compoziție identică, transformarea se produce fără difuzie implicînd numai o reordonare a rețelei.

Prin măsurări de difracție a radiațiilor X și prin microscopie electronică a putut fi descrisă structura martensitei, dar nu s-a putut preciza dacă atomul de carbon situat într-o poziție interstițială de simetrie octoedrică (avînd cei mai apropiați vecini șase atomi de Fe) provoacă numai o distorsiune puternică a vecinătății sale (fig. 2.45, a) sau conduce la formarea unor octaedre regulate, modificînd și celulele din imediata vecinătate (fig. 2.45, b).

Prin spectroscopia Mössbauer se poate completa tabloul structural al martensitei permițînd identificarea vecinătății atomice, proporția lor, determinarea conținutului din fază, precum și modificările care apar în timp în procesul de îmbătrînire a martensitei. Spectrele Mössbauer ale unei probe de oțel martensitic cu 4,2 %C sînt redate în fig. 2.46 și 2.47. Analiza acestor spectre arată că toate probele indică o ordonare magnetică, iar linia centrală suplimentară corespunde austenitei reziduale.

Se constată că spectrele sînt compuse din suprapunerea a trei sexteți principali, cu parametri diferiți, ceea ce indică în faza martensitică a cel puțin trei vecinătăți distincte ale atomilor de Fe, cauzate de distribuția atomilor de carbon. Dacă se admite o dispunere a *C* în interstițiile octaedrice, rezultatele măsurătorilor Mössbauer susțin ipoteza deformațiilor locale ilustrată în fig. 2.45, a, în care atomii de Fe, care formează un octaedru regulat în jurul atomilor de C, sînt situați

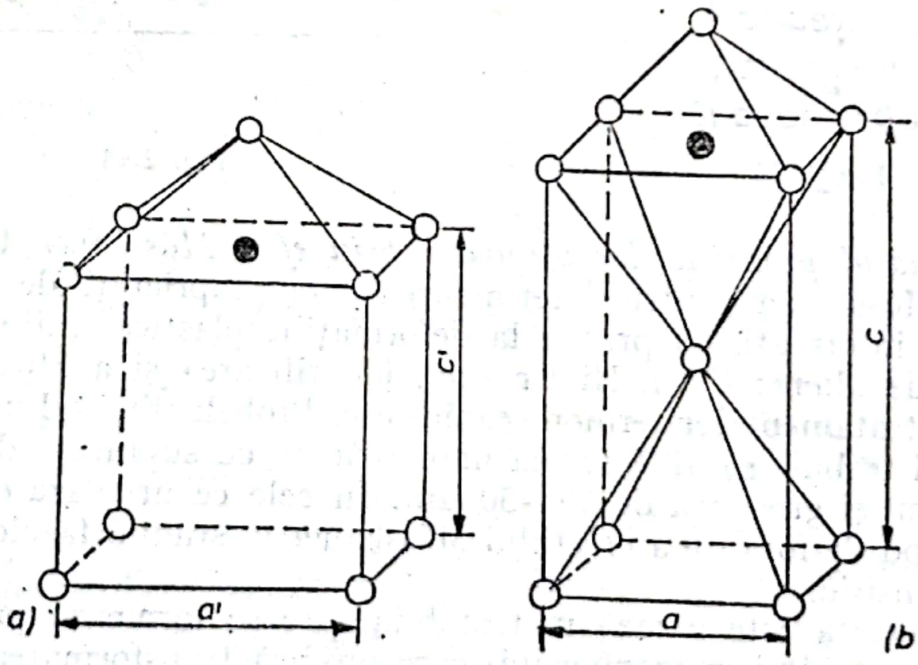


Fig. 2.45

Scanned with OKEN Scanner

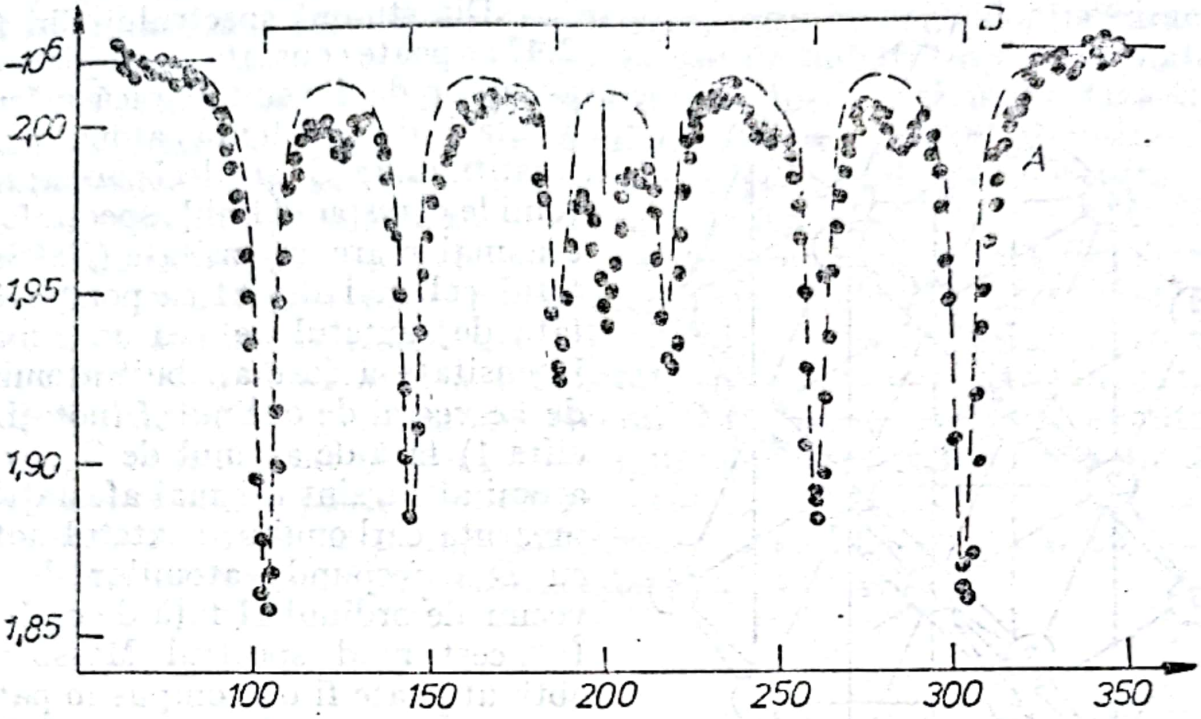


Fig. 2.46

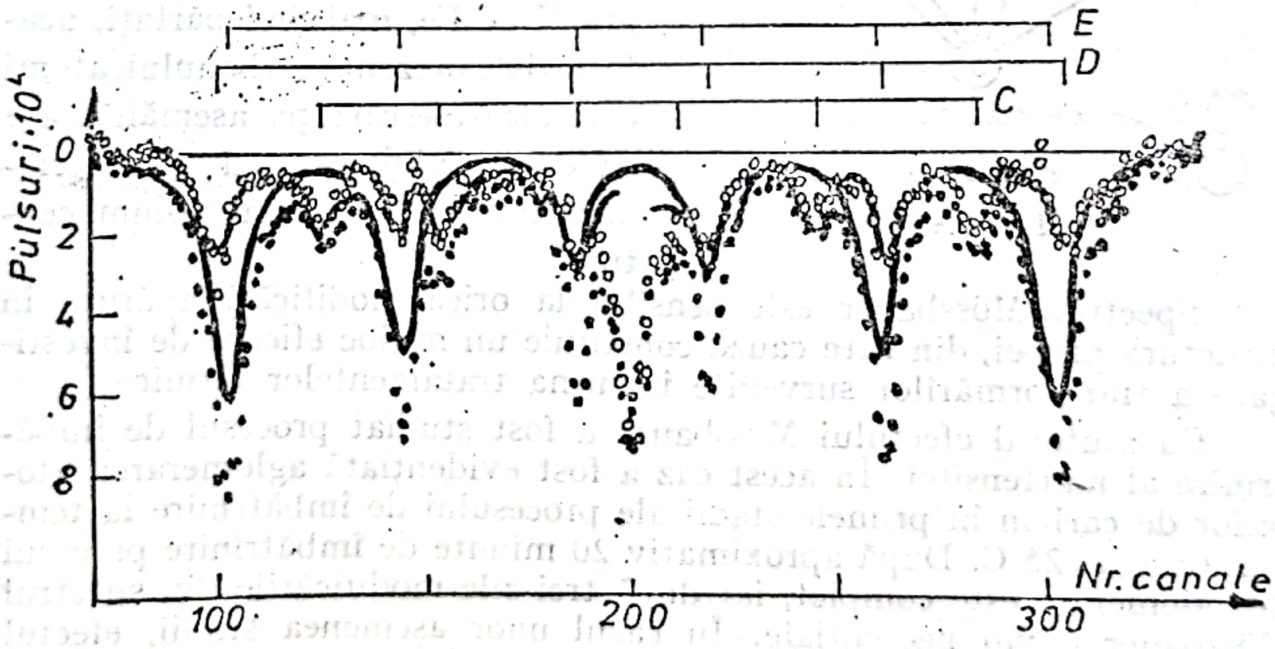


Fig. 2.47

față de acesta la aceeași distanță și manifestă vecinătăți identice. În fig. 2.48 este reprezentată structura cristalină a martensitei — tetragonală cu volum centrat. Numerele din pozițiile atomilor de fier din rețea reprezintă ordinul de vecinătate față de atomul de carbon central.

Scanned with OKEN Scanner

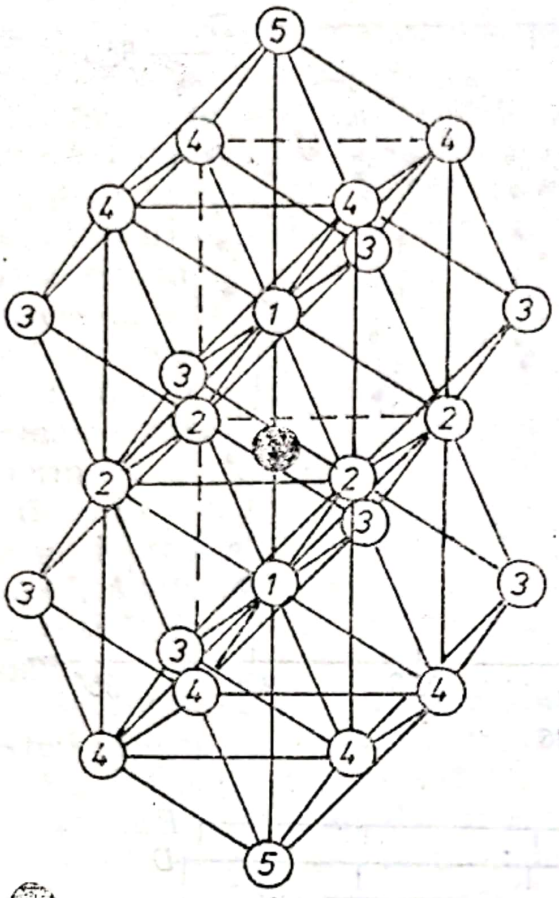


Fig. 2.48

Din studiul spectrului din fig. 2.47 se poate constata că majoritatea atomilor de Fe sînt în mică măsură afectați de existența atomilor interstițiali de C și deci acestor atomi le corespund liniile spectrale de cea mai mare intensitate (*E*). Sextetul cel mai deviat ca poziție (C) față de sextetul de cea mai mare intensitate a fost atribuit atomilor de Fe vecini de ordinul *I* (notați cu cifra 1) față de atomul de C. Acești atomi ai Fe sînt cei mai afectați de prezența carbonului. Sextetul notat cu *D* corespunde atomilor de Fe vecini de ordinul II față de carbon. În acest mod spectrul Mössbauer obținut poate fi descompus în patru spectre corespunzătoare vecinătăților de ordin 1, 2, (3, 4) și celorlalți atomi de Fe, mai îndepărtați, neafectați de prezența carbonului, atomi care alcătuiesc o rețea asemănătoare cu cea fierului pur, cu celula elementară de tip cub cu volum centrat.

Spectrul Mössbauer este sensibil la orice modificări apărute în structura probei, din care cauză constituie un mijloc eficace de investigare a transformărilor survenite în urma tratamentelor termice.

Cu ajutorul efectului Mössbauer a fost studiat procesul de îmbătrînire al martensitei. În acest caz a fost evidențiată aglomerarea atomilor de carbon în primele stadii ale procesului de îmbătrînire la temperatura de 25°C. După aproximativ 20 minute de îmbătrînire procesul de aglomerare este complet, iar după trei zile modificările din spectrul Mössbauer devin neesențiale. În cazul unor asemenea studii, efectul Mössbauer prezintă avantajul că pune în evidență calitativ și cantitativ diferite precipitate ale carbonului cu dimensiuni ale cristalitelor prea mici pentru a fi detectate prin metodele obișnuite de investigații cristalografice.

Din punctul de vedere al spectrului Mössbauer austenita din oțel se caracterizează prin apariția unui pic central paramagnetic. Acest

Scanned with OKEN Scanner

pic se mărește prin creșterea concentrației carbonului în soluția Fe—C și se dimunuează prin prelucrarea la rece, putîndu-se evidenția caracteristicile spectrului martensitei. În procesul de îmbătrînire se constată că pentru temperaturi de îmbătrînire din ce în ce mai mari, faza de austenită crește cantitativ. Determinînd raportul dintre intensitatea picului austenitei și al intensității totale se poate calcula concentrația fazei de austenită cu o precizie mai bună de 0,5%.

Prin spectrometrie Mössbauer se poate pune în evidență formarea carburilor, sub forma unor precipitate metastabile. În acest caz se constată o lărgire continuă a celui mai intens sextet al spectrului martensitei și o diminuare a intensității picului austenitei. În cazul studierii carburilor metastabile efectul Mössbauer prezintă avantajul că poate fi utilizat la studiul precipitatelor cu dimensiuni în jur de 10Å, ceea ce nu se poate face cu ajutorul radiațiilor X.

După o metodologie asemănătoare se poate determina și concentrația cementitei și deci implicit a carbonului din oțeluri.

CAPITOLUL 3

Proprietăţile mecanice ale solidelor cristaline

În cele ce urmează vom căuta să extindem conceptul de reţea cristalină la o aranjare reală de atomi cu mase finite. Se vor prezenta mai întîi proprietăţile statice explicînd, pe scurt, originea legii lui Hooke, iar apoi proprietăţile dinamice ale solidelor cristaline, evaluînd modurile normale de vibraţie ale unui sistem de oscilatori.

3.1. ORIGINEA LEGII LUI HOOKE

Conform legii lui Hooke, în cazul corpurilor solide elastice, alungirea este proporţională cu forţa aplicată. Pentru a explica originea acestei legi vom considera, pentru simplitate, o reţea cristalină ionică (de exemplu reţeaua NaCl; vezi § 1.2.2). După cum s-a arătat, se presupune că energia potenţială a unui ion din reţea determinată de forţele de respingere este de forma $1/\gamma^p$, unde $p > 1$ poate fi determinat din datele experimentale sau teoretice.

Calculele dau pentru energia potenţială totală a unui ion oarecare expresia:

$$U_1 = -\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{\beta}{R} - \frac{\gamma}{R^p}\right) \tag{3.1}$$

γ şi β fiind două constante.

Dacă în reţea există $2N$ ioni, atunci energia internă totală a reţelei este:

$$U = NU_1 = \frac{Nq^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{\beta}{R} - \frac{\gamma}{R^p}\right) \tag{3.2}$$

Scanned with OKEN Scanner

deoarece fiecare pereche de ioni trebuie considerată o singură dată. În fig. 3.1 este reprezentată grafic relația (3.2). Se constată că pentru $R=R_0$ curba de variație a energiei prezintă un minim. Pentru variații ale distanței R în jurul valorii R_0 curba are forma unei parobole, adică apare o variație a energiei de forma:

$$\Delta U = \frac{1}{2} k(\Delta R)^2.$$

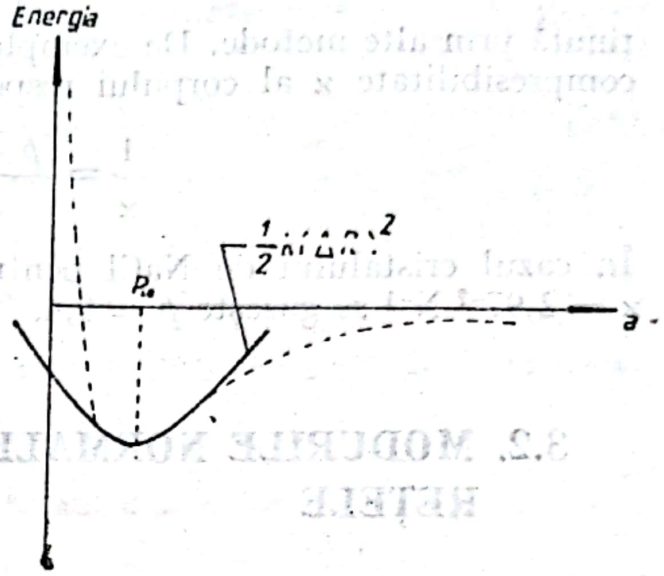


Fig. 3.1

Aceasta ne arată că pentru deplasări foarte mici față de R_0, energia potențială a rețelei variază aproximativ ca în cazul legii lui Hooke. Deoarece în general $\Delta R/R_0 \simeq 10^{-5}$ se poate considera că aproximația este bună. Pentru solicitări relativ mari, deformările pot deveni permanente. Deși din această tratare rezultă corect legea lui Hooke, pentru găsirea alungirii de la care apare ruperea solidului, trebuie luate în considerație și defectele din cristalele reale.

De aici rezultă clar importanța legii lui Hooke și a teoriei oscilatorilor armonici. în special, în fizica stării solide.

După acestea un solid cristalin se prezintă ca o stare de echilibru între forțele de respingere și cele de atracție interatomice. În vecinătatea poziției de echilibru se poate aplica, cu o aproximație destul de bună legea lui Hooke. Cînd sistemul este excitat atunci mișcarea va fi cea a unui oscilator armonic.

Valoarea minimă a energiei potențiale a cristalului, adică energia de echilibru se obține pentru $R = R_0$ și se găsește:

$$U_{min} = -\frac{N\alpha q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0}\left(1-\frac{1}{p}\right) \qquad (3.4)$$

Experimental se poate măsura U_{min} ca fiind cantitatea de căldură de formare a cristalului. Pentru NaCl se găsește: $U_{min} = -77{,}7 \times \times 10^5$ J/mol și deci considerînd în (3.4): $N = N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}, și admițînd că $R_0 = 2{,}81 \cdot 10^{-10}$ m (constanta rețelei cristaline), rezultă $p = 9{,}4$. Pentru alte cristale cubice valoarea lui p este de același ordin de mărime. Valoarea lui p găsită mai sus este comparabilă cu cea ob-

Scanned with OKEN Scanner

ținută prin alte metode. De exemplu, ea poate fi legată de modulul de compresibilitate $\varkappa$ al corpului respectiv dat de relația:

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{(p-1)\,q^2\alpha}{1\gamma R_0^4}. \tag{3.5}$$

În cazul cristalului de NaCl pentru: $\alpha = 1{,}7476$, $R_0 = 2{,}81 \cdot 10^{-10}$ m, $\varkappa = 2{,}97^{-7}$ N^{-1} se găsește $p = 9{,}4$.

3.2. MODURILE NORMALE DE VIBRAȚIE ALE UNEI REȚELE

Analiza vibrațiilor unei rețele este de mare importanță, deoarece acestea dau explicații satisfăcătoare pentru multe din proprietățile cristalelor. În general, pentru un cristal există mai multe frecvențe posibile pe care poate oscila. Acestea sînt numite moduri normale de vibrație și în cele ce urmează se va arăta cum pot fi determinate ele.

Considerăm pentru simplitate, întîi o rețea unidimensională, compusă din atomi identici de masă m, dispuși la distanța a între ei. Presupunem că atomii sînt legați între ei prin forțe elastice, adică prin niște resorturi de constantă elastică k (fig. 3.2). Poziția atomului n este determinată de coordonata $x = na$. Să notăm cu ζ_n deplasarea pe care o suferă atomul n datorită unei cauze oarecare, care apoi dispare. În primă aproximație se poate presupune că în timpul vibrațiilor fiecare

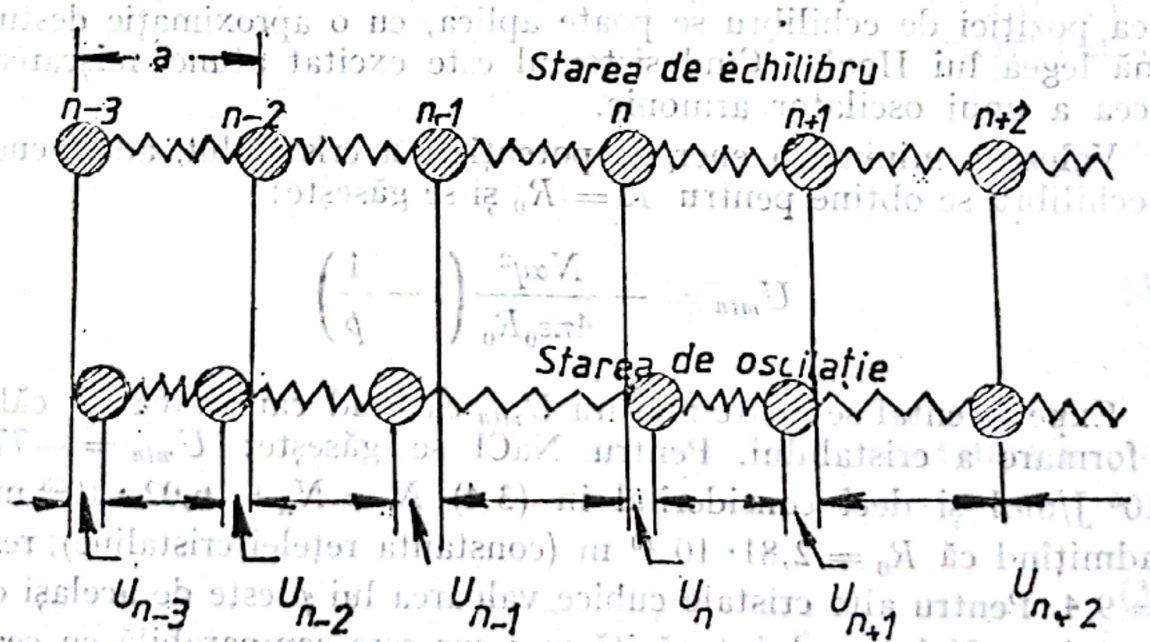


Fig. 3.2

atom interacționează numai cu cei doi vecini ai săi (din dreapta și din stînga). Distanța între atomul n și $n+1$ a crescut cu $\zeta_{n+1} - \zeta_n$ și deci asupra atomului n acționează forța:

$$F_1 = k(\zeta_{n+1} - \zeta_n) \tag{3.6}$$

La fel, distanța între atomul n și $n-1$ s-a mărit cu $\zeta_n - \zeta_{n-1}$ și deci asupra sa acționează forța

$$F_2 = k(\zeta_n - \zeta_{n-1}) \tag{3.7}$$

Forța rezultantă, care acționează asupra atomului n, are deci expresia:

$$F = F_1 - F_2 = k(\zeta_{n-1} - 2\zeta_n + \zeta_{n-1})$$

Legea a doua a lui Newton pentru atomul n se scrie sub forma

$$m\frac{d^2\zeta_n}{dt^2} = k(\zeta_{n+1} - 2\zeta_n + \zeta_{n-1}) \tag{3.8}$$

Se pot neglija efectele de capete ale rețelei unidimensionale și deci soluția ecuației (3.8) se caută de forma

$$\zeta_n = \zeta_0 e^{i(\omega t - qna)} \tag{3.9}$$

analog cu ecuația unei unde unidimensionale. Termenul qna determină faza fiecărui atom și este analogul termenului kx din ecuația unei unde ce se propagă într-o direcție: $\psi = Ae^{i(\omega t - kx)}$. Înlocuind (3.9) în (3.8) rezultă

$$-m\omega^2 = k(e^{-iqa} - 2 + e^{iqa}) = -2k(1 - \cos qa) = -4k\sin^2\frac{qa}{2},$$

adică

$$\omega = 2\sqrt{\frac{k}{m}}\sin\frac{qa}{2}. \tag{3.10}$$

Această ecuație determină frecvențele permise pentru vibrațiile libere ale rețelei, adică modurile normale de vibrație. Ea este cunoscută sub denumirea de *relația de dispersie* a cristalului unidimensional. Diferitele valori posibile ale lui ω se numesc *moduri normale longitudinale de vibrație*. Pentru a determina numărul modurilor trebuie să se impună condiția de periodicitate pentru rețeaua considerată. În acest scop, rețeaua de lungime $L = Na$, unde N este numărul de atomi componenți, se consideră cu capetele libere și atunci periodicitatea se impune pre-

Scanned with OKEN Scanner

supunînd capetele unite între ele și formînd o curbă închisă. Periodicitatea înseamnă:

$$\zeta(x + L) = \zeta(x) \tag{3.11}$$

Înlocuind aici expresia (3.9) obținem: $e^{iqL} = 1$, sau

$$q_n = \frac{2\pi n}{L} = \frac{2\pi n}{Na}, \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots \tag{3.12}$$

Mai mult, întrucît valorile lui q din afara intervalului $-\pi/a < 2 \leqslant \pi/a$ conduc la repetarea mișcărilor descrise de valorile lui q din acest interval, este suficient să se considere numai intervalul

$$-\frac{\pi}{a} < q < \frac{\pi}{a}. \tag{3.13}$$

Combinînd (3.13) cu (3.12) rezultă: $-\frac{\pi}{a} \quad \frac{2\pi n}{Na} \quad \frac{\pi}{a}$

adică

$$-\frac{N}{2} < n \leqslant \frac{N}{2}. \tag{3.14}$$

Așadar sînt posibile N valori pentru q și deci, conform relației (3.10), sînt posibile N frecvențe (moduri normale de vibrații). Reprezentarea grafică a relației de dispersie (3.10) și a modurilor normale de vibrație este dată în fig. 3.3. Se observă că maximul lui ω apare la valoarea $q = \pi/a$; prin urmare există o limită superioară pentru frecvențele undelor elastice (acustice) care se pot propaga în acest solid. Această limită este die ordinul 10^{15} Hz pentru majoritatea substanțelor și deci cu ultrasunete se pot excita modurile de vibrație ale unui solid.

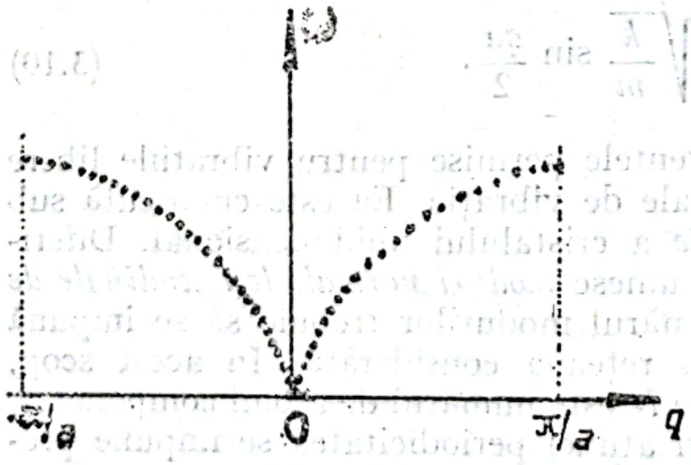


Fig. 3.3

Un caz mai general de rețea este cea unidimensională, compusă din două tipuri de atomi, cu masele m și $M (m < M)$, dispuși alternativ (fig. 3.4). Distanța dintre doi atomi vecini este a, iar între doi atomi de același fel este $2a$. Un exemplu de astfel de

Scanned with OKEN Scanner

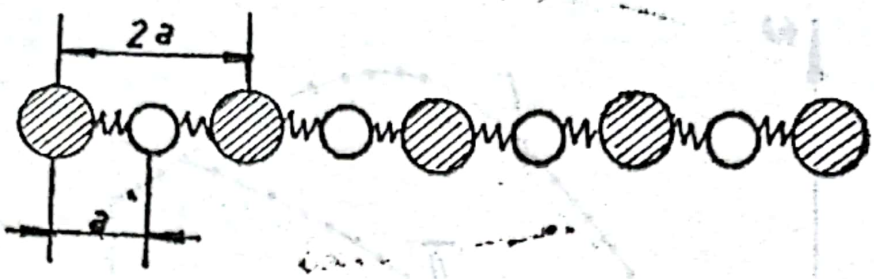


Fig. 3.4

rețea îl constituie rețeaua ionică. Calcule similare cu cele anterioare, conduc la următoarea relație de dispersie

$$\omega^2 = k\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right) \pm k\sqrt{\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{M}\right)^2 - \frac{4\sin^2 qa}{mM}}. \qquad (3.15)$$

În acest caz se pot distinge două clase de soluții pentru ω și anume: ω_+ (corespunzătoare semnului + din relația (3.15)) numită *ramură optică* și ω_-(corespunzătoare semnului — din relația (3.15)) numită *ramura acustică*. Ca și mai înainte, se observă că este suficient să se considere numai valorile q din intervalul

$$-\frac{\pi}{2a} < q \leqslant \frac{\pi}{2a}. \qquad (3.16)$$

În plus, din condiția de periodicitate rezultă

$$q = \frac{\pi n}{Na}. \qquad (3.17)$$

Combinînd (3.16) cu (3.17) rezultă

$$-\frac{N}{2} < n \leqslant \frac{N}{2}. \qquad (3.18)$$

Deci și în acest caz sînt posibile tot N moduri normale de vibrație, dar acum acestea se repartizează pe cele două ramuri ($N/2$ pe ramura acustică, iar $N/2$ pe ramura optică) (fig. 3.5).

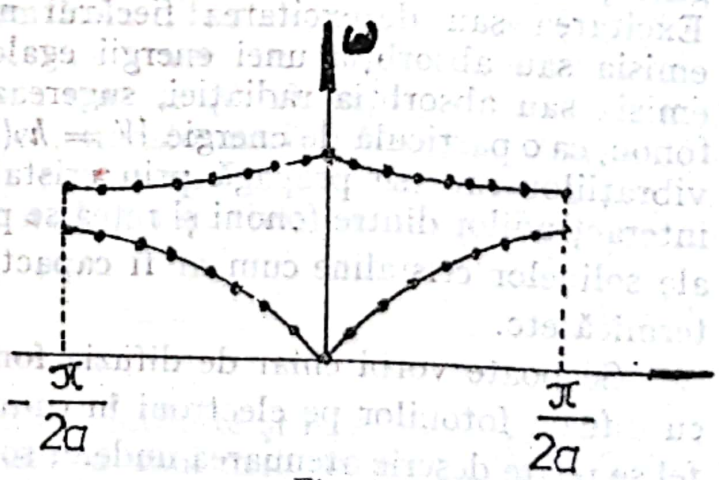


Fig. 3.5

Pentru cazul unei rețele cristaline tridimensio-

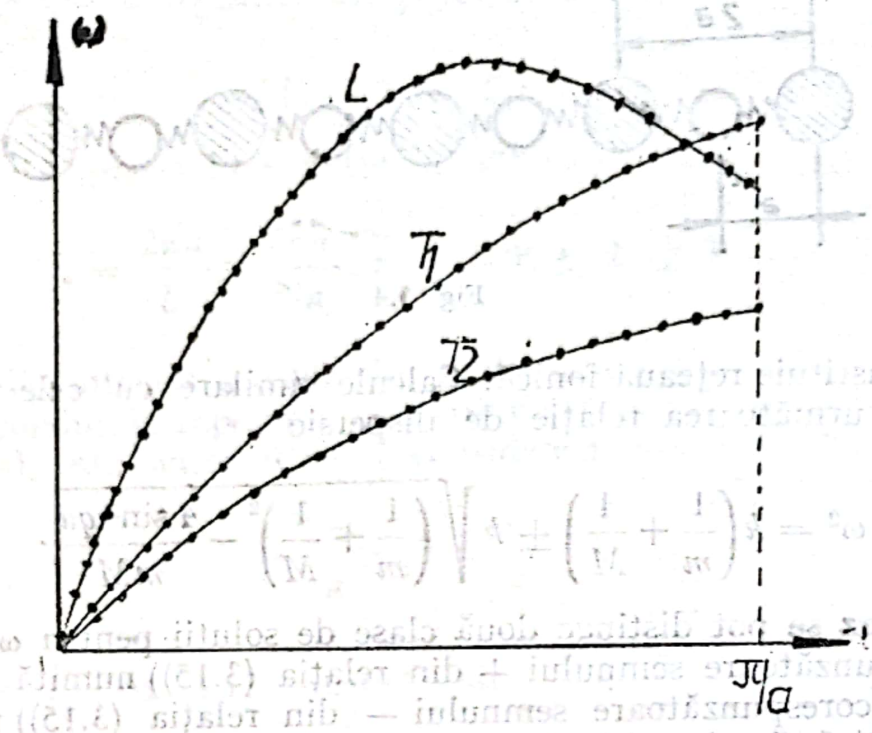


Fig. 3.6

nale, situația este mult mai complicată. Rezultatele sînt însă calitativ similare cu cele anterioare, dar de data aceasta, pe lîngă modurile normale longitudinale (L) mai apar și două tipuri de moduri transversale (T_1 și T_2) (fig. 3.6). Dacă solidul cristalin este monoatomic și are N atomi, atunci sînt posibile $3N$ moduri normale de vibrație (de tip acustic): N — longitudinale (L) și $2N$ transversale (T_1 și T_2).

Într-o analiză mai avansată, modurile normale de vibrație trebuie să fie cuantificate. Lăsînd la o parte energia de vibrație de zero, energiile pentru fiecare mod trebuie să fie un multiplu al cantității $h\nu(q)$. Excitarea sau dezexcitarea fiecărui mod de vibrație corespunde la emisia sau absorbția unei energii egale cu $h\nu(q)$. Această analogie cu emisia sau absorbția radiației, sugerează ideia introducerii noțiunii de fonon, ca o particulă de energie $W = h\nu(q)$ și impuls $p = hq/2\pi$, asociată vibrațiilor care se propagă prin cristal sub formă de unde. Pe baza interacțiunilor dintre fononi și rețea se pot descrie o serie de proprietăți ale solidelor cristaline cum ar fi capactiatea calorică, conductibilitatea termică etc.

Se poate vorbi chiar de difuzia fononilor pe atomii rețelei (analog cu difuzia fotonilor pe electroni în cadrul efectului Compton). În acest fel se poate descrie atenuarea undelor sonore de înaltă frecvență printr-un solid și efectele termice asociate acestei atenuări.

3.3. DEFECTE DE STRUCTURĂ ALE REȚELELOR CRISTALINE

Pînă acum s-au studiat proprietățile cristalelor ideale, în care fiecare atom ocupă o poziție bine determinată în rețeaua ordonată. Cristalele reale însă prezintă abateri de la această dispunere ordonată în sensul că în ele apar defecte ale structurii cristaline cum ar fi: lipsa unor atomi din nodurile rețelei *(vacanțe de rețea)*, atomi dispuși între nodurile de rețea *(interstiții ali)*, abateri de la periodicitate de-a lungul anumitor direcții etc. Aceste defecte influențează esențial asupra proprietăților fizice ale cristalelor. De exemplu, rezistența mecanică a solidelor și proprietățile electrice ale semiconductorilor sînt influențate foarte mult de natura și concentrația defectelor de structură. În acest paragraf se vor prezenta principalele tipuri de defecte de structură ale cristalelor și caracteristicile lor.

3.3.1. STRUCTURA DE MOZAIC ȘI FRONTIERE DE GRANULAȚIE

Cristalele reale prezintă, de regulă, o *structură de mozaic*, adică sînt formate din blocuri ordonate, aranjate aproape paralel unul față de altul. Dimensiunile blocurilor variază între 10^{-6} și 10^{-8} m, iar unghiurile dintre ele pot avea valori de la cîteva secunde pînă la cîteva minute de arc. Deoarece în blocurile vecine rețelele cristaline sînt orientate diferit, între ele apar straturi de tranziție, unde orientarea rețelei se modifică treptat. Deci cristalul respectiv prezintă o distorsiune în comparație cu un cristal ideal.

Distorsiuni încă și mai mari apar la frontierele de granulație ale policristalelor, deoarece orientările diferitelor granule diferă foarte mult între ele, pînă la cîteva zeci de grade. În blocuri și în frontierele de granulație există un exces de energie liberă, care este responsabil de viteza mare de reacție chimică, transformările poliforme, difuze etc. Acestea constituie de asemenea centre de difuzie efective pentru purtătorii de sarcini, contribuind astfel la rezistivitatea materialului.

3.3.2. IMPURITĂȚI

Aceste defecte sînt cele mai des întîlnite și în același timp cel mai mult studiate. Este clar că producerea unui material cu un înalt grad de puritate, de exemplu cu mai puțin de 10^{17} atomi/m^3, este foarte dificilă.

Scanned with OKEN Scanner

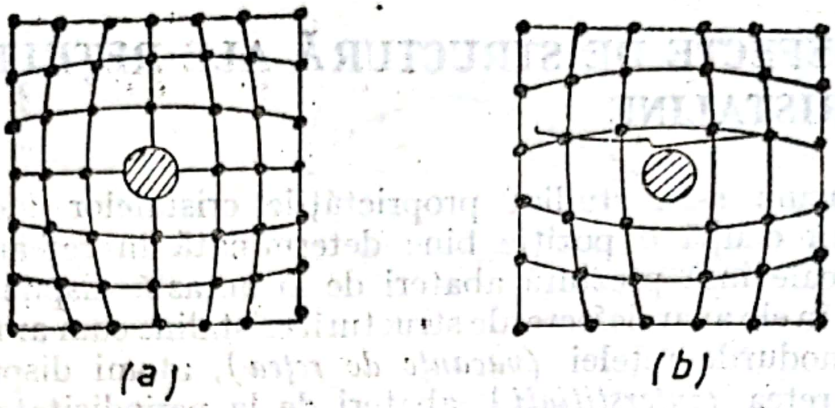


Fig. 3.7

Într-un cristal, un atom de impuritate poate înlocui unul din atomii din nodurile rețelei cristaline (fig. 3.7, a) sau poate fi plasat undeva între nodurile rețelei cristaline (fig. 3.7, b). În primul caz se spune că rețeaua prezintă o *distorsiune de substituție*, iar în al doilea caz — o *distorsiune interstițială*. Distorțiunile apar, datorită faptului că atomii de impurități au dimensiuni diferite de cele ale atomilor cristalului propriu-zis.

Impuritățile influențează foarte mult proprietățile chimice, optice, magnetice și mecanice ale corpurilor solide. De exemplu, siliciul pur trebuie să aibă rezistivitatea de 2000 $\Omega \cdot m$ (arată calculele) la temperatura camerei; dacă însă se introduc atomi de impurități în proporție de pînă la 10^{-9} % atunci rezistivitatea siliciului se modifică aproximativ cu cîțiva $\Omega \cdot m$. De asemenea, multă vreme, germaniul tehnic pur era considerat un metal, deoarece rezistivitatea sa era apropiată de cea a metalelor. Dar o impurificare a sa într-un procent de 10^{-7} — 10^{-8}% a arătat că germaniul este un semiconductor tipic.

3.3.3. DEFECTE SCHOTTKY ȘI DEFECTE FRENKEL

Într-un cristal, energia sa internă nu este distribuită uniform între atomii componenți. La orice temperatură, unii atomi au energii mai mari iar alții — mai mici. Un atom cu energie mare poate învinge bariera de potențial locală și să se fixeze undeva între nodurile rețelei (adică devine atom interstițial) (fig. 3.8, a). Ca urmare în cristal apare o vacanță și un atom interstițial. O asemenea pereche vacanță — atom interstițial constituie un *defect de tip Frenkel*, după numele fizicianului J. Frenkel care

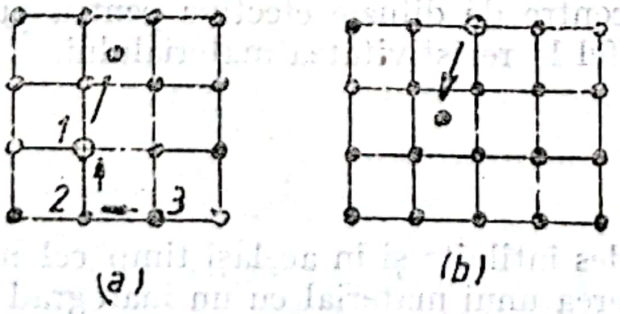


Fig. 3.8

1-a introdus. Un defect Frenkel poate apare și ca urmare a difuziei unui atom de pe suprafața cristalului în poziții interstițiale interne (fig. 3.8, b).

În starea de echilibru, numărul de atomi dislocați N_i este dat de expresia

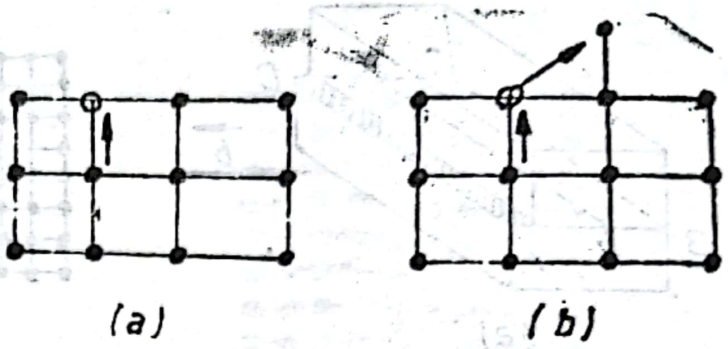


Fig. 3.9

$$N_i = ANe^{-W_i/kT} \tag{1.39}$$

unde W_i este energia de formare a unei perechi, N numărul de noduri de rețea pe unitatea de volum și A un număr întreg, de obicei apropiat de 1, care caracterizează numărul de locuri interstițiale identice pe atom de rețea. Atît atomii interstițiali cît și vacanțele difuzează prin rețea. În cazul vacanțelor acest lucru se realizează prin ocuparea vacanței de către un atom vecin, care lasă în vechiul său loc o nouă vacanță.

Este posibil ca atomii de la suprafața cristalului să părăsească complet rețeaua, ceea ce duce la apariția unei vacanțe, sau să se fixeze într-un nod vecin exterior rețelei inițiale (fig. 3.9). În ambele cazuri apare o vacanță pe suprafața cristalului, care poate apoi difuza în interiorul acestuia. De data aceasta nu mai apare însă o pereche vacanță — atom interstițial, ca anterior. Defectele de acest tip se numesc *defecte Schottky*, după numele fizicianului W. Schottky care le-a introdus.

În cadrul teoriei corpurilor solide se arată că într-un cristal ce conține N noduri de rețea, numărul de vacanțe (defecte Schottky) corespunzătoare stării de echilibru, este dat de expresia:

$$N_v = Ne^{-W_v/kT} \tag{3.20}$$

unde W_v ste energia de formare a unei vacanțe. De exemplu, pentru aluminiu $W_v = 0{,}75$ eV.

Defectele Frenkel și Schottky afectează foarte mult proprietățile optice, mecanice și termodinamice ale cristalelor, în special pe cele ale păturilor subțiri semiconductoare și microcristalelor.

3.3.4. DISLOCAȚII

Defectele indicate anterior constituie defecte punctiforme. Dislocațiile sînt defecte unidimensionale și pot fi de două tipuri: *de margine* și *de răsucire (elicoidale)*.

Scanned with OKEN Scanner

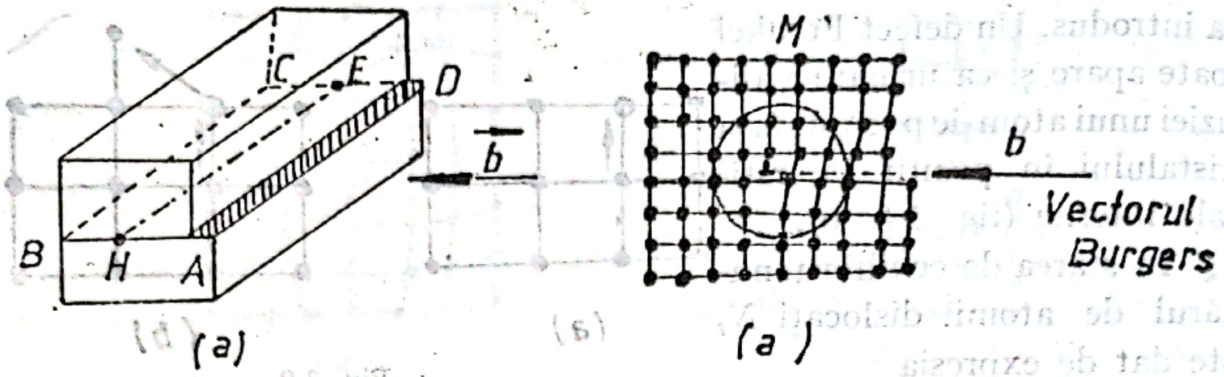


Fig. 3.10

Presupunem că într-un cristal apare o alunecare a unei părți a cristalului în raport cu cealaltă, de-a lungul unui plan $ABCD$. Dar, după cum se vede din fig. 3.10, a, această alunecare s-a produs numai pe porțiunea $AHED$. Linia HE care separă regiunea pe care s-a produs alunecarea de cea pe care alunecarea nu a apărut, constituie o dislocație de margine. Direcția în care are loc alunecarea se caracterizează cu ajutorul unui vector **b**, numit *vector Burgers*, care descrie mărimea deformării.

În figura 3.10, b se arată dispunerea atomilor rețelei într-un plan perpendicular pe linia EH, după producerea alunecării. Deoarece alunecarea a avut loc în planul $AHED$, partea superioară a rețelei conține un plan de rețea în plus (OM) față de partea inferioară. Ca urmare, linia *1* de atomi plasată imediat deasupra planului de alunecare conține un atom în plus față de linia *2* imediat sub acest plan. Distanța dintre atomi în partea de sus va fi mai mică (rețeaua este comprimată), iar în partea de jos — mai mare (rețeaua este întinsă) față de rețeaua normală. La distanțe suficient de mari în jurul punctului O, distorsiunile rețelei descresc treptat, pînă ce rețeaua cristalină revine la forma ei normală. Așadar, o caracteristică a dislocațiilor de margine o constituie apariția unui plan suplimentar de rețea (OM) într-o anumită regiune a cristalului.

Presupunem acum că un cristal suferă o alunecare incompletă în direcția **b** (vectorul Burgers), într-un plan $ABCD$ (fig. 3.11, a). Limita domeniului de alunecare este AD. În fig. 3.11, b se arată, prin cerculețe albe, atomii din planul imediat superior planului $ABCD$ de alunecare, iar prin cerculețe negre — atomii din planul imediat inferior. În partea nedeformată a cristalului (la stînga planului AD) atomii planelor de rețea sînt aranjați unii peste alții, așa încît cercuțelele albe se suprapun cu cele negre. În partea dreaptă a planului EH, unde atomii au suferit o alunecare pe o distanță egală cu constanta de rețea, aranjarea ato-

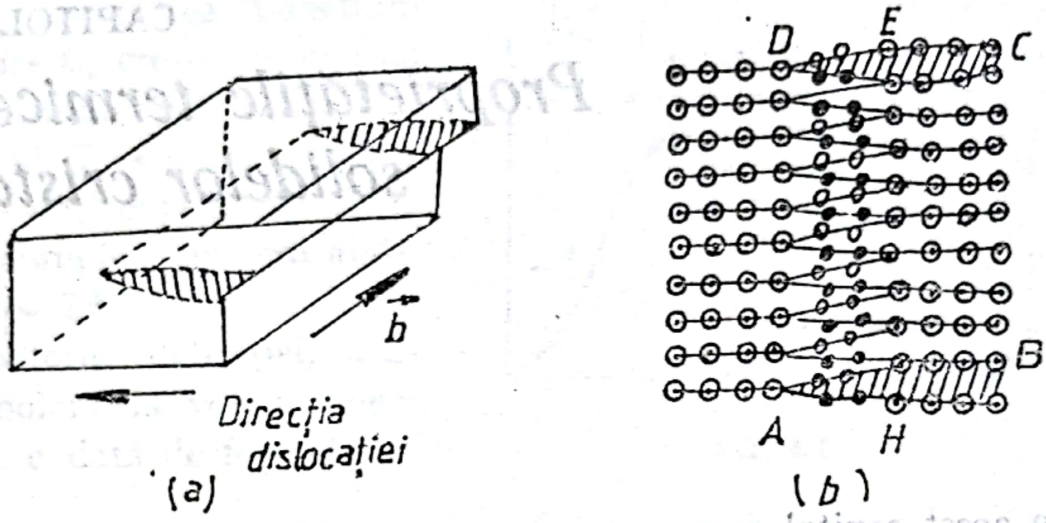


Fig. 3.11

milor este de aceeași formă. Dar în regiunea *ADEH* atomii din planul superior sînt deplasați față de atomii din planul inferior. Această deplasare este cu atît mai mare cu cît ne aflăm la o distanță mai mare de linia *AD*. Apare astfel o distorsiune locală a rețelei — denumită *dislocație de răsucire;* linia *AD* se numește linie de dislocație.

Dislocațiile pot apare într-un cristal, în timpul creșterii cristalelor, datorită acumulărilor de vacanțe în rețea sau ca urmare a deformațiilor plastice.

CAPITOLUL 4

Proprietăţile termice ale solidelor cristaline

În acest capitol se vor prezenta proprietăţile termice ale corpurilor cristaline. În cadrul termodinamicii se studiază legătura între lucrul mecanic şi cantitatea de căldură prin aplicarea principiilor I şi II. Dar cu ajutorul acestor principii nu se pot determina anumite proprietăţi termice ale sistemului cum ar fi: căldura specifică, conductivitatea termică, coeficienţii de dilatare termică etc. deoarece nu se cunoaşte expresia energiei interne U a sistemului. În cazul unui solid cristalin, pe baza modelului reţelei în vibraţie, se pot determina aceste proprietăţi termice.

4.1. CĂLDURA MOLARĂ LA VOLUM CONSTANT

Considerăm problema determinării căldurii molare la volum constant, C_v, pentru un solid cristalin tridimensional. Deoarece analiza vibraţiilor unei astfel de reţele este foarte complicată, se vor considera următoarele aproximaţii succesive: a) solidul este compus din particule libere (gaz ideal în teoria cinetică); b) solidul se compune din oscilatori armonici clasici atomici, ficşi; c) solidul se compune din oscilatori armonici cuantici ficşi, independenţi între ei *(modelul lui Einstein)*; d) solidul este un mediu omogen ce prezintă oscilaţii mecanice *(modelul lui Debye)*; e) solidul este o reţea tridimensională aflată în mişcare de oscilaţie. Înainte de a prezenta aceste modele, se vor enumera rezultatele experimentale pentru dependenţa lui C_v de temperatura absolută T.

La temperaturi ridicate, dar mai joase decît temperatura de topire, C_v are o valoare constantă (independentă de temperatură):

$$C_v = 3R = 24{,}93 \quad \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

Acest rezultat este cunoscut sub denumirea de *legea Dulong-Petit* (fig. 4.1).

Scanned with OKEN Scanner

În apropierea punctului de topire C_v crește din nou cu temperatura.

Cînd $T \to 0$, se observă că $C_v \to 0$; experiența arată că în apropiere de zero absolut $C_v \sim T^3$.

Conform definiției, căldura molară la volum constant este dată de formula

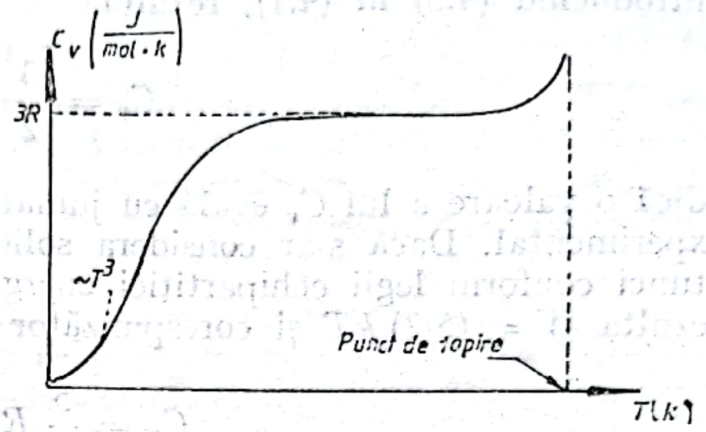


Fig. 4.1

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \tag{4.1}$$

unde U este energia internă a unui mol din solidul considerat.

4.1.1. MODELUL GAZULUI IDEAL

Presupunem că solidul se compune din particule punctiforme libere, adică îl asimilăm cu un gaz ideal monoatomic. Dacă el conține N particule, atunci energia sa internă va fi

$$U = N\overline{W} \tag{4.2}$$

unde $\overline{W}$ este energia medie a unei particule. Dacă se admite distribuția Boltzmann pentru aceste particule, atunci energia medie a unei molecule are expresia

$$\overline{W} = \frac{3}{2} kT \tag{4.3}$$

Înlocuind (4.3) în (4.2) se obține

$$U = \frac{3}{2} NkT \tag{4.4}$$

Pentru un mol de substanță, din (4.4) se obține

$$U = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} kT \tag{4.5}$$

Scanned with OKEN Scanner

Introducînd (4.5) în (4.1), rezultă

$$C_v = \frac{3}{2} R \tag{4.6}$$

adică o valoare a lui C_v egală cu jumătate din valoarea $3R$ observată experimental. Dacă s-ar considera solidul ca un gaz ideal biatomic, atunci conform legii echipartiției energiei pe gradele de libertate, ar rezulta $W = (5/2)\, kT$ și corespunzător

$$C_v = \frac{5}{2} R. \tag{4.7}$$

Această valoare este mai apropiată de $3R$, dar este clar că prezența energiei cinetice de translație introduce o contribuție cu un număr semiîntreg de R la C care nu poate da niciodată un număr întreg de $R(3R)$. Desigur nu este de așteptat ca acest model să fie o bună aproximație pentru un solid. Dar el sugerează ideea că trebuie să se renunțe la termenul de translație în energia internă; atunci se va presupune că solidul este compus din particule ce oscilează armonic în jurul unor poziții fixe de echilibru (oscilatori armonici clasici).

4.1.2. MODELUL OSCILATORILOR ARMONICI CLASICI

Se va admite că solidul se compune dintr-un singur fel de atomi, adică o rețea monoatomică. În § 3.2 s-a arătat că o astfel de rețea poate avea $3N$ moduri de vibrație (L, T_1 și T_2). Din punct de vedere clasic, energia unui oscilator armonic se compune din energia cinetică și energia potențială, ale căror valori medii sînt egale. Conform legii echipartiției energiei pe gradele de libertate energia medie a unui oscilator are valoarea

$$W = 2 \cdot \frac{1}{2} kT = kT. \tag{4.8}$$

Fiecare din cele $3N$ moduri este echivalent cu un oscilator armonic și deci energia internă este

$$U = 3NW = 3NkT. \tag{4.9}$$

Pentru un mol de substanță, din (4.9) rezultă

$$U = 3N_A kT = 3RT \tag{4.10}$$

Scanned with OKEN Scanner

și corespunzător

$$C_v = 3R \tag{4.11}$$

adică tocmai legea Dulong-Petit. Trebuie observat că în această deducere nu a fost nevoie să se presupună că toți oscilatorii au aceeași frecvență, deoarece expresia $W = kT$ este independentă de ω. Deci acest rezultat este aplicabil indiferent de relația de dispersie particulară a cristalului considerat.

În concluzie, la temperaturi ridicate, sub temperatura de topire, solidul poate fi considerat ca o colecție de oscilatori armonici clasici. Rămîne însă de explicat comportarea căldurii molare C_v la temperaturi joase, care nu rezultă din modelul anterior.

4.1.3. MODELUL LUI EINSTEIN

Pentru a explica comportarea la temperaturi joase a căldurii molare C_v, Einstein a admis că solidul se compune din oscilatori armonici cuantici, care oscilează în jurul unor poziții de echilibru fixe. Atunci energia fiecărui oscilator este cuantificată și poate lua una din valorile

$$W_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{1.12}$$

Acum, valoarea medie a energiei unui oscilator are expresia

$$W = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1}. \tag{4.13}$$

Deoarece solidul are $3N$ moduri de vibrație, înseamnă că energia sa internă este

$$U = 3N\overline{W} = \frac{3N\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \tag{4.14}$$

Primul termen din (4.14) nu aduce nici o contribuție la valoarea lui C_v, fiind independent de temperatură, încît de obicei el se omite din expresia energiei interne. Înlocuind (4.14) în (4.1), se obține

$$C_v = \frac{3N_A \cdot \hbar^2\omega^2}{(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^2} \cdot e^{\hbar\omega/kT} \cdot \frac{1}{kT^2} \tag{4.15}$$

Vom considera acum următoarele două cazuri particulare importante:

Scanned with OKEN Scanner

1) *Corpul solid cristalin se află la temperatură înaltă* $kT \gg \hbar\omega$. În acest caz $e^{\hbar\omega/kT} = 1 + \hbar\omega/kT$ și atunci din (4.15) rezultă $C_v \simeq 3R$, în concordanță cu legea Dulong-Petit.

2) *Corpul solid cristalin se află la temperatură joasă:* $kT \ll \hbar\omega$. În acest caz $e^{\hbar\omega/kT} \gg 1$ și atunci din (4.15) se deduce

$$C_v = 3R\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{-\hbar\omega/kT} \tag{4.16}$$

Această expresie arată că C_v tinde exponențial la zero cînd $T \to 0$. Să comparăm acum teoria lui Einstein cu rezultatele experimentale. Pentru aceasta trebuie observat că în (4.16) se cunosc toate mărimile exceptînd valoarea lui ω; prin alegerea unei anumite valori, $\omega = \omega_E$, se poate aranja ca relația (4.16) să coincidă în măsura cea mai mare posibilă cu experiența. Mărimea ω_E se numește *frecvență Einstein* și este caracteristică fiecărui material în parte. Echivalent se introduce o temperatură Einstein, θ_E, definită prin relația

$$\theta_E = \frac{\hbar\omega_E}{k}. \tag{4.17}$$

Pentru majoritatea materialelor $\theta_E \simeq 200$ K, ceea ce corespunde la o valoare a lui ω_E situată pe ramura optică de vibrație a unei rețele biatomice unidimensionale. Alegînd convenabil θ_E se obține o coincidență a expresiei (4.16) cu datele experimentale pînă la temperaturi $T \approx 0{,}2\ \theta_E = 40$ K (fig. 4.2). Sub temperatura de 40 K, modelul lui Einstein nu mai este în concordanță cu datele experimentale.

4.1.4. MODELUL LUI DEBYE

Apare clar ideea de a încerca să considerăm, în locul ipotezei lui Einstein, că toți oscilatorii au aceeași frecvență $\omega = \omega_E$, o relație de dispersie. Este dificil de dedus o asemenea relație pentru cazul unui solid tridimensional. Debye consideră că solidul este un mediu omogen, în care o undă se propagă cu o viteză constantă v_0. În acest caz se poate scrie

$$\omega = v_0 q, \qquad q \text{ — numărul de undă,}$$

expresie care constituie relația de dispersie a solidului omogen. Dacă se compară ipoteza lui Einstein ($\omega = \omega_E$) și ipoteza lui Debye ($\omega = v_0 q$) cu relația de dispersie a unei rețele biatomice liniară, se obține rezultatul din fig. 4.3. Se constată că modelul lui Einstein aproximează

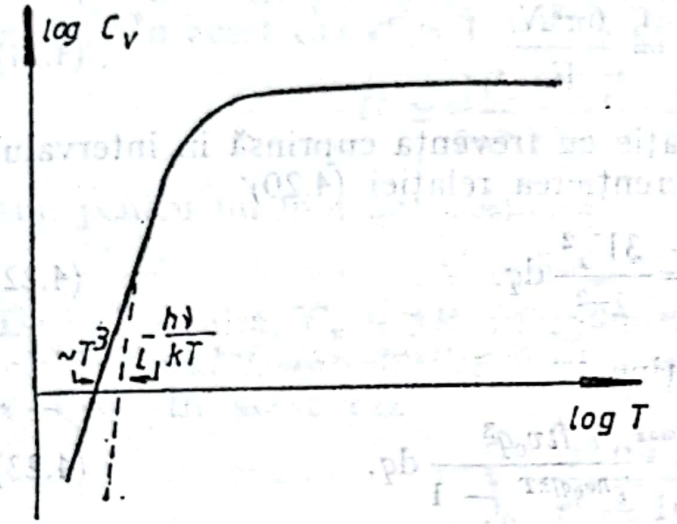


Fig. 4.2

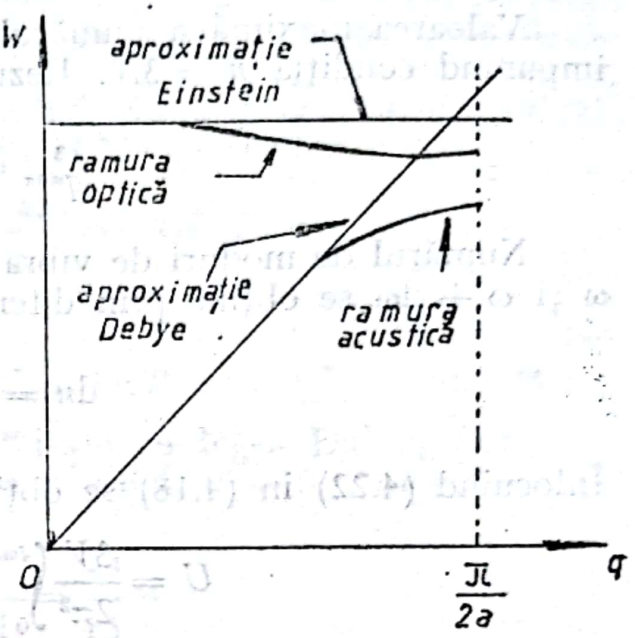


Fig. 4.3

ramura optică a relației de dispersie, în timp ce modelul lui Debye — ramura acustică.

În cadrul modelului lui Debye, energia internă U a cristalului trebuie calculată cu formula

$$U = \int_0^{3N} \frac{\hbar\omega(q)}{e^{\hbar\omega(2)/kT} - 1}\, dn, \tag{4.18}$$

exceptînd un termen constant care provine din energia de zero a oscilatorilor și nu aduce nici o contribuție la valoarea lui C_V. Pentru a efectua integrala din (4.18) trebuie să se calculeze numărul de oscilatori care au frecvența cuprinsă în intervalul ω și $\omega + d\omega$. Numărul de moduri ale radiației termice dintr-o incintă de volum V, care au frecvența cuprinsă între 0 și ν, este dat de expresia

$$n = V\frac{4\pi\nu^3}{3c^3}. \tag{4.19}$$

Acest număr trebuie împărțit cu 3 pentru a lua în considerație cele trei tipuri de moduri diferite (L, T_1 și T_2) ale unui cristal și în plus în locul vitezei c trebuie luată viteza v_0.

Atunci
$$n = \frac{4\pi\nu^3}{v_0^3}V = \frac{V}{2\pi^2}q^3 \tag{4.20}$$

deoarece $\nu = v_0/\lambda = v_0 q/2\pi$.

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea maximă a numărului de undă q_{max} se obține din (4.20) impunînd condiția $n = 3N$. Rezultă

$$q_{max}^3 = \frac{6\pi^2 N}{V} \tag{4.21}$$

Numărul de moduri de vibrație cu frevența cuprinsă în intervalul ω și $\omega + d\omega$ se obține prin diferențierea relației (4.20)

$$dn = \frac{3Vq^2}{2\pi^2} dq. \tag{4.22}$$

Înlocuind (4.22) în (4.18) se obține

$$U = \frac{3V}{2\pi^2} \int_0^{q_{max}} \frac{\hbar v_0 q^3}{e^{\hbar v_0 q/kT} - 1} dq. \tag{4.23}$$

Dacă se face apoi substituția

$$x = \frac{\hbar v_0 q}{kT} \tag{4.24}$$

expresia energiei interne (4.23) devine

$$U = \frac{3V}{2\pi^2} \cdot \frac{(kT)^4}{(\hbar v_0)^3} \int_0^{x_{max}} \frac{x^3 dn}{e^x - 1}. \tag{4.25}$$

În această expresie x_{max} are valoarea

$$x_{max} = \frac{\hbar v_0 q_{max}}{kT} = \frac{\hbar v_0}{kT} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} = \frac{\theta_D}{T} \tag{4.26}$$

unde

$$\theta_D = \frac{\hbar v_0}{k} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \tag{4.27}$$

se numește *temperatură Debye*; ea este o mărime proporțională cu viteza v_0 de propagare a sunetului în solid și se poate măsura direct pentru orice substanță. În tabelul 4.1 sînt date valori ale temperaturii Debye

Tabelul 4.1.

Substanța	θ_D(K)
Be	1160
Mg	406
Cr	402
W	379
Fe	467
Cu	445
Ni	456
Ag	225
Au	165
Cd	300
Ge	366
Pb	94,5

Scanned with OKEN Scanner

pentru cîteva din substanţele cele mai cunoscute. Pentru a evalua integrala din (4.25) se vor considera, ca şi anterior, următoarele două cazuri particulare:

1) *Cazul temperaturilor înalte*, adică $kT \gg h\nu_0 q$ sau echivalent $x \ll 1$. În acest caz $e^x \approx 1 + x$ şi din (4.25) se obţine:

$$U \simeq \frac{3V}{2\pi^2} \frac{(kT)^4}{(\hbar v_0)^3} \cdot \frac{x_{max}^3}{3} = 3NkT$$

sau, pentru un mol de substanţă

$$U \simeq 3N_A\, kT = 3RT. \tag{4.28}$$

De aici rezultă, $C_v \simeq 3R$, în conformitate cu legea Dulong-Petit.

2) *Cazul temperaturilor foarte joase*, adică $T \to 0$, sau echivalent $x \to \infty$. În acest caz

$$\int_0^\infty \frac{x^3\, dn}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

şi atunci (4.25) devine

$$U \simeq \frac{3}{5}\, \pi^4 kNT \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3. \tag{4.29}$$

Luînd $N = N_A$ şi înlocuind (4.29) în (4.1) se obţine

$$C_v \simeq \frac{12}{5}\, \pi^4 kN_A \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 = 234\, R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3. \tag{4.30}$$

Se obţine în acest fel o descriere a dependenţei lui C_v de puterea a treia a temperaturii T, în apropiere de zero absolut.

Deşi s-a obţinut acest rezultat, se constată că teoria lui Debye concordă cu experienţa numai pentru corpurile cu reţele cristaline simple, cum ar fi, de exemplu, sărurile halogenilor. Pentru structuri mai complicate, modelul Debye nu se mai aplică, deoarece relaţia de dispersie $\omega = v_0 q$ nu mai constituie o aproximaţie bună. În figura 4.4 se compară rezultatele experimentale cu cele obţi-

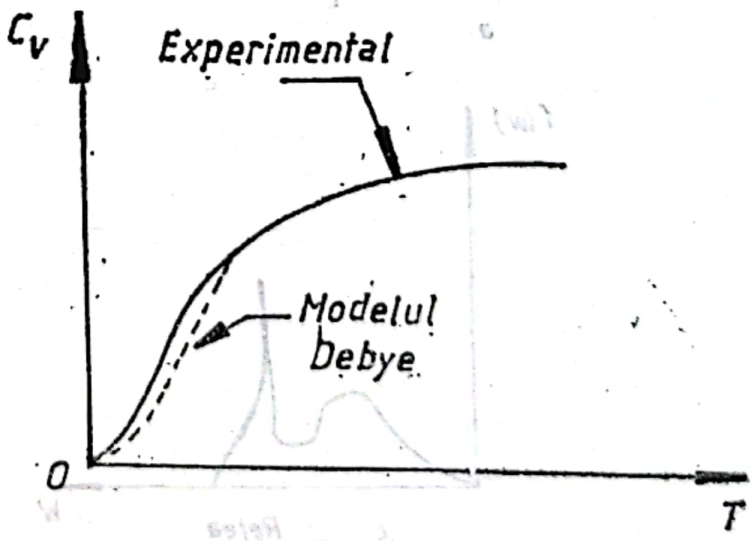


Fig. 4.4

nute din modelul Debye. Se constată că valorile rezultate din teoria lui Debye se situează, pentru temperaturi mici, sub cele experimentale. Explicația o constituie faptul că s-a admis relația de dispersie simplă $\omega = v_0 q$, care nu este adecvată pentru un cristal real.

4.1.5. SOLIDUL CA O REȚEA TRIDIMENSIONALĂ

Pentru a obține rezultate în concordanță cu experiența asupra căldurilor molare trebuie să se utilizeze în locul relației de dispersie $\omega = v_0 q$, o relație corespunzătoare fiecărui tip de structură cristalină în parte. Uneori se folosește pentru acest scop o combinație între funcțiile Debye și Einstein, iar în alte cazuri se folosesc metode numerice. Relațiile de dispersie determină numărul de moduri, dn, cu frecvența cuprinsă în intervalul ω și $\omega + d\omega$, adică funcția $dn/d\omega = f(\omega)$. În figura 4.5 sînt arătate funcțiile $f(\omega)$ pentru modelul Einstein, Debye

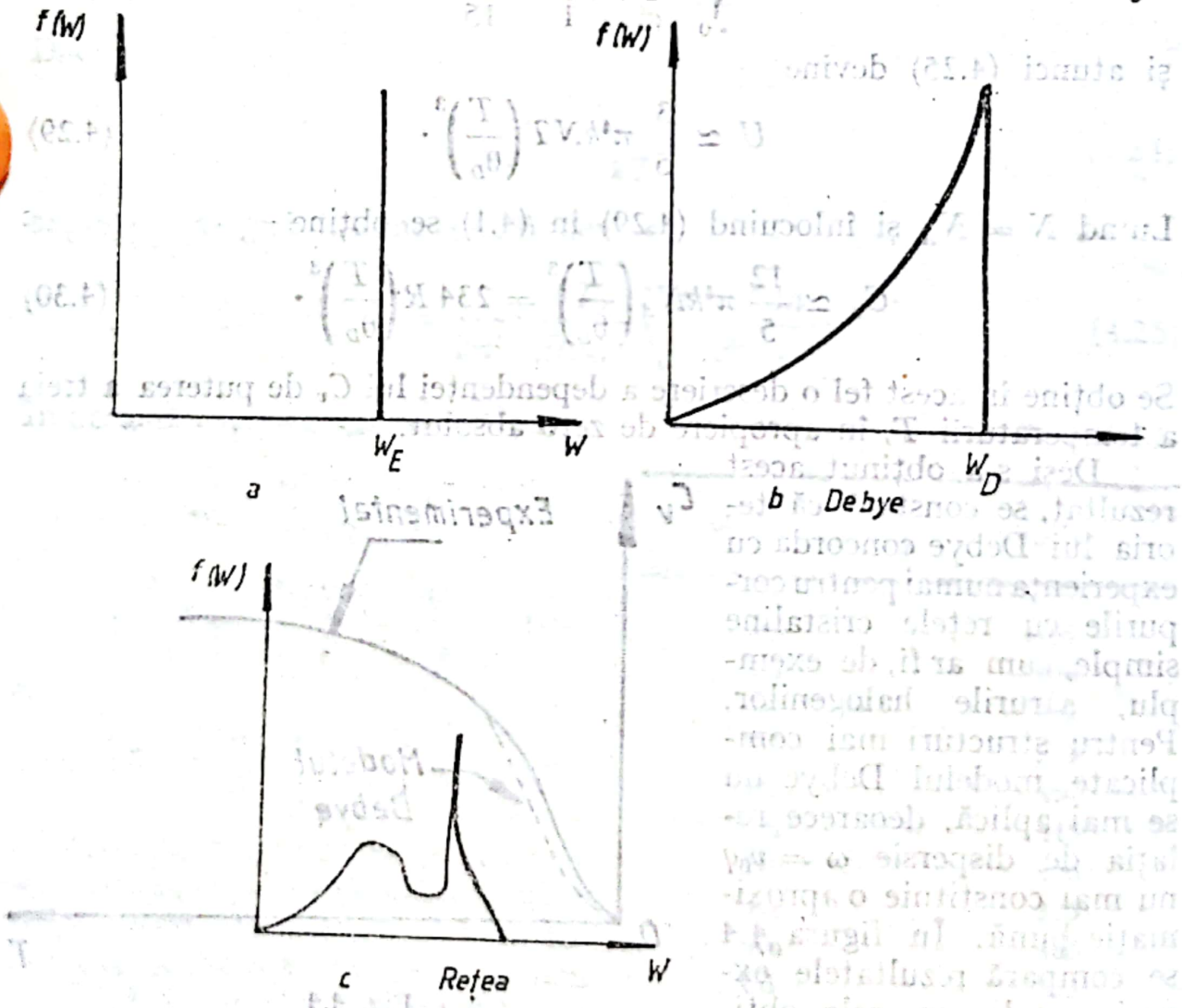


Fig. 4.5

și pentru o rețea tridimensională (obținută prin metode numerice). Se observă că modelul lui Debye aproximează mai bine relația de dispersie a cristalului real decît cel a lui Einstein, dar nu coincide cu aceasta.

4.2. CĂLDURILE SPECIFICE ALE METALELOR

Dacă se presupune că proprietățile termice ale metalelor sînt determinate de electroni de valență care se mișcă liber prin probă, atunci ei contribuie la valoarea lui C_v cu cantitatea $\frac{3}{2} R$ și deci pentru un metal ar rezulta

$$C_v = 3R + \frac{3}{2} R = \frac{9}{2} R \tag{4.31}$$

(la temperaturi ridicate). Totuși experimental se constată că gazul electronic din metale contribuie la C_v cu o cantitate, liniară în T, care este foarte mică încît poate fi observată numai la temperaturi atît de joase, încît termenul $T^3 \to 0$. Această contribuție are forma

$$C_{v\ electroni} = \gamma T \tag{4.32}$$

unde $\gamma = 10^{-4} R J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

CAPITOLUL 5

Modelul electronilor liberi

O clasă importantă de corpuri solide o constituie metalele. Înțelegerea multora dintre proprietățile lor fizice se bazează pe așa numitul model al electronilor liberi. În cadrul acestui model se presupune că electronii de valență ai atomilor ce compun un metal părăsesc ușor atomii devenind electroni liberi de conducție. Forțele de interacțiune dintre acești electroni și ionii pozitivi din nodurile rețelei cristaline se neglijează și toate calculele se fac ca și cum ei ar fi liberi să se miște oriunde în interiorul probei considerate. Ca urmare, energia potențială a electronilor de conducție este complet neglijată și energia lor este dată numai de energia cinetică a mișcării de translație.

În acest capitol se vor prezenta principalele caracteristici ale acestui model și aplicațiile sale în deducerea proprietăților metalelor. Pentru formularea modelului se pot folosi fie legile fizicii statistice clasice, fie cele cuantice. Se va arăta că teoria clasică explică cu succes unele din proprietățile metalelor cum ar fi legea lui Ohm, care leagă densitatea de curent de intensitatea cîmpului electric, și relația de legătură dintre conductivitatea electrică și cea termică. Totuși ea nu poate explica paramagnetismul electronilor de conducție și nu conduce la valori corecte pentru capacitatea calorică a acestora. Pentru explicarea acestora cît și a altor fenomene legate de metale trebuie să se folosească legile fizicii cuantice.

Prezentarea modelului electronilor liberi este motivată și de faptul că multe din ideile asupra conductibilității ce vor fi dezvoltate în cadrul lui vor fi preluate, cu mici modificări, în teoria zonelor de energie a solidelor.

Scanned with OKEN Scanner

5.1. PRINCIPALELE PROPRIETĂȚI FIZICE ALE METALELOR

Studiile experimentale au pus în evidență următoarele proprietăți caracteristice ale metalelor:

1) În condiții de temperatură constantă orice metal satisface legea lui Ohm, care sub forma locală are expresia

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}, \tag{5.1}$$

unde σ este conductivitatea electrică sau inversul rezistivității ρ a metalului (avînd unitatea $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ în S.I.), $\mathbf{j}$ este densitatea de curent (în A/m^2) prin probă sub acțiunea unui cîmp electric exterior de intensitate $\mathbf{E}$ (în V/m). Scopul oricărei teorii asupra conductibilității metalelor trebuie să fie justificarea legii lui Ohm și deducerea unei expresii pentru conductivitatea σ.

2) Metalele sînt bune conducătoare de electricitate; pentru a ne face o idee asupra acestei proprietăți subliniem că la temperatura camerei metalele au conductivitatea de ordinul 10^6—$10^8\ \Omega^{-1}m^{-1}$, în timp ce, în aceleași condiții, semiconductorii au pentru ea valori de ordinul 10^{-4}—$10^5\Omega^{-1}m^{-1}$, iar izolatorii de ordinul $10^{-18}\ \Omega^{-1}m^{-1}$. Această deosebire între proprietățile de conductibilitate electrică a diferitelor clase de materiale este pusă în evidență în fig. 5.1. Se observă domeniul extraordinar de mare al valorilor lui σ.

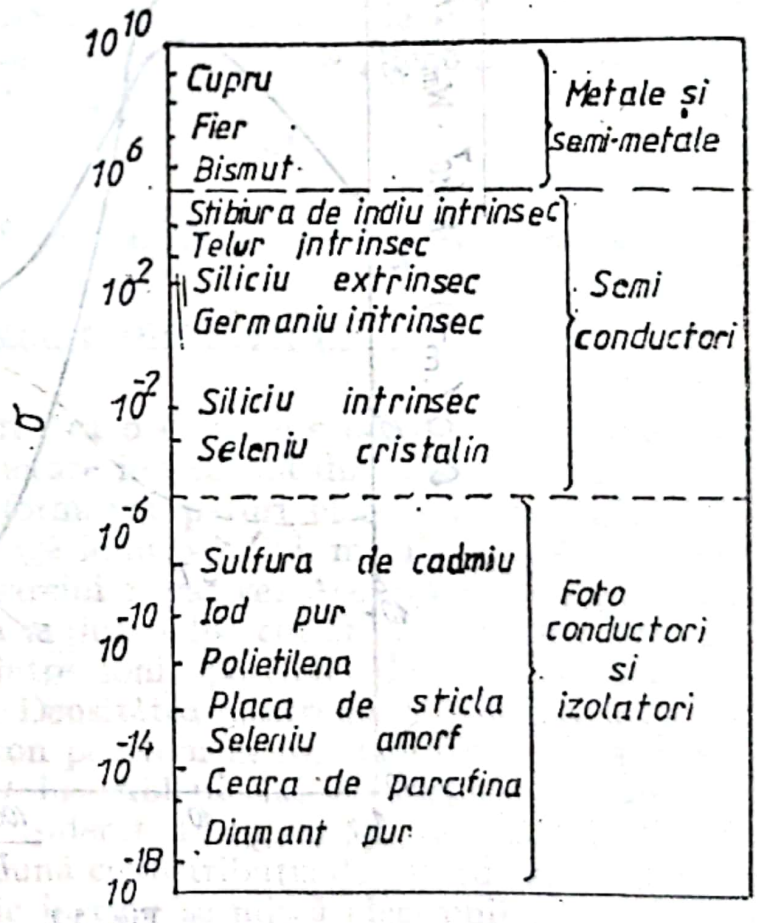


Fig. 5.1

3) Metalele prezintă o foarte bună conductibilitate termică. Prin studii experimentale, Wiedemann și Franz (1853) au stabilit că un bun conductor de electricitate este și bun conductor de căldură. La temperaturi obișnuite coeficien-

tul de conductibilitate termică, K, este independent de temperatură, iar σ variază invers proporțional cu T. Așadar, mărimea $K/\sigma T$ este independentă de temperatură (legea Wiedemann-Franz). Dependența de temperatură a lui K și σ precum și a raportului $K/\sigma T$ este arătată în fig. 5.2 pentru cazul cînd metalul considerat este cupru de înaltă puritate.

4) La temperaturi suficient de joase, σ ajunge la o valoare constantă care este determinată de impuritățile și imperfecțiunile rețelei cristaline a metalului. Studiile arată că rezistivitatea electrică, ρ, are o expresie în care apar două tipuri de contribuții

$$\rho(T) = \rho_i + \rho_f(T). \tag{5.2}$$

Prima contribuție, ρ_i, este determinată de imperfecțiunile și impuritățile din metal și nu depinde de temperatură, iar a doua, $\rho_f(T)$, este

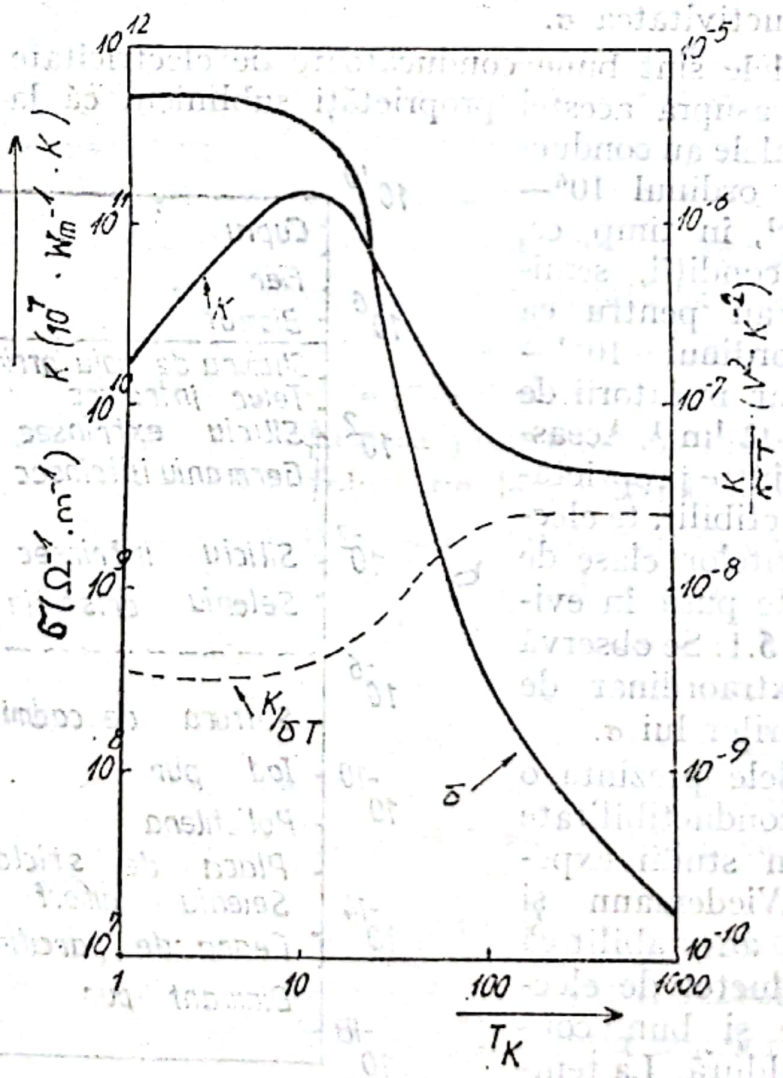


Fig. 5.2

determinată de mișcarea de vibrație a atomilor din nodurile rețelei cristaline și depinde de temperatură. Cînd $T \to 0\ K$, $\rho_f \to 0$ și deci $\rho \to \rho_i$, fapt pentru care ρ_i se numește *rezistivitate reziduală*. Contribuția $\rho_f(T)$ se numește *rezistivitate fononică*. Trebuie subliniat că unele efecte magnetice în metalele feromagnetice aduc o contribuție la rezistivitatea electrică.

5) Aproximativ jumătate din metale devin supraconductoare la temperaturi suficient de joase, caracteristice fiecărui metal în parte.

6) Gazul electronic aduce o contribuție foarte mică la căldura specifică a metalului respectiv, contribuție care se dovedește a fi proporțională cu temperatura absolută T. De asemenea, gazul electronic determină un paramagnetism al metalelor. Susceptibilitatea paramagnetică corespunzătoare nu depinde de temperatură.

7) În prezența unor gradienți de temperatură sau de cîmpuri electrice și magnetice, în metale apar efecte galvano-termo-electrice. De exemplu, un gradient de temperatură poate determina apariția unei diferențe de potențial și deci producerea unui curent electric. Majoritatea acestor efecte sînt foarte mici, astfel încît ele sînt dificil de măsurat cu precizie.

8) În metalele pure monocristaline apar o serie de fenomene de orientare în prezența cîmpurilor magnetice intense, fenomene care sînt funcții oscilatorii de intensitatea acestora.

5.2. MODELUL CLASIC AL ELECTRONILOR LIBERI

5.2.1. DISTRIBUȚIA SARCINILOR ÎNTR-UN METAL

Un metal trebuie considerat ca o dispunere ordonată, în nodurile unei rețele, de ioni pozitivi. Fiecare ion constă din nucleul atomic respectiv și din electronii care formează pături electronice complete și deci nu părăsesc atomul. Pe lîngă ionii pozitivi, metalul constă dintr-o distribuție cvasiuniformă de sarcini negative. Această distribuție este tocmai gazul electronic. Prin acțiunea lor colectivă electronii de gaz realizează legături metalice între ionii pozitivi, determinînd menținerea lor în rețeaua cristalină. Densitatea electronilor liberi poate avea valori începînd de la un electron pe atom în sus, adică mai mari decît $2 \cdot 10^{28}\ m^{-3}$, funcție de poziția în tabloul lui Mendeleev a atomilor din care se compune metalul considerat. În figura 5.3 se arată modelul unei rețele metalice (a), împreună cu distribuția densității de sarcină (b) și a potențialului electrostatic în care se mișcă electronii (c).

Scanned with OKEN Scanner

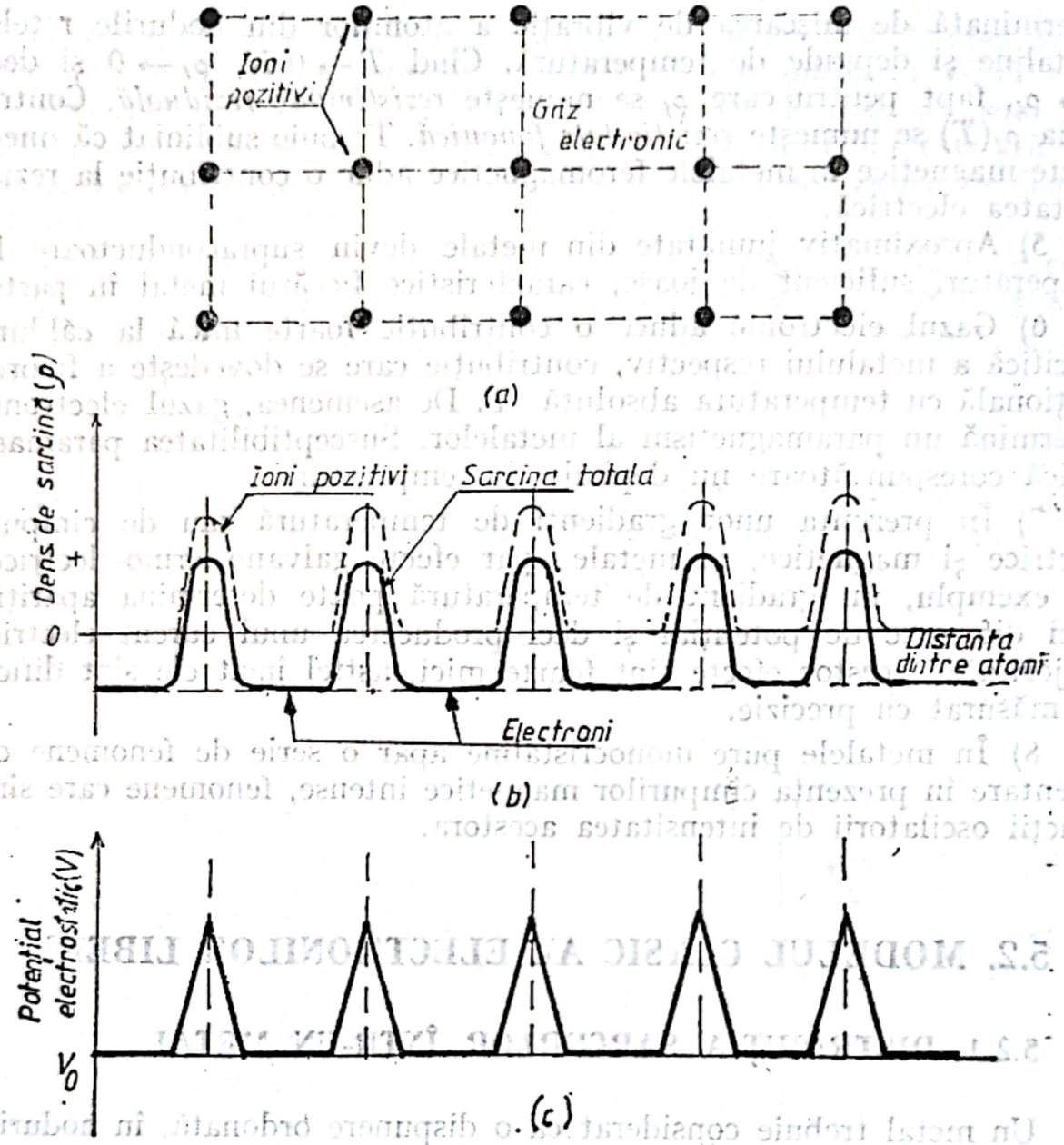


Fig. 5.3

Potențialul electrostatic prezintă „vîrfuri" în dreptul ionilor pozitivi; forma și înălțimea fiecărui vîrf depinde de tipul de atomi din care este formată rețeaua metalică. În cadrul modelului electronilor liberi potențialul electrostatic se neglijează total, considerîndu-se că electronii se pot mișca liber prin întregul metal. La suprafața metalului există o barieră de potențial, care menține electronii în metal (fig. 5.4). Înălțimea acestei bariere este $e\Phi_0$, unde Φ_0 este așa-numitul *potențial de extracție* care se întîlnește în cadrul fenomenelor de emisie termoelectronică și fotoelectric.

În cele ce urmează pe baza modelului electronilor liberi se vor explica unele proprietăți ale metalelor mai întîi în teoria clasică și apoi în cea cuantică.

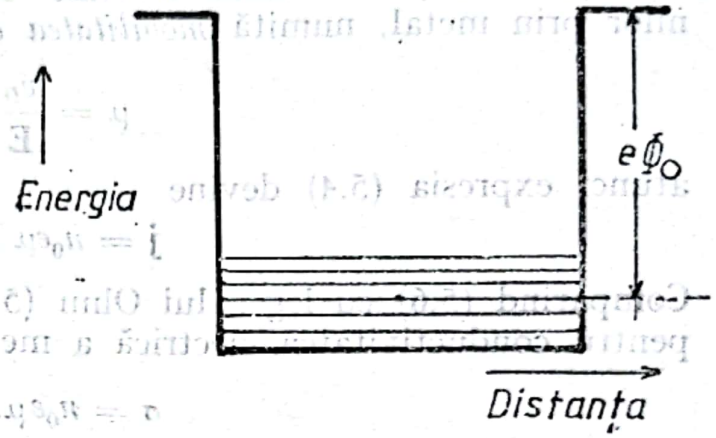


Fig. 5.4

5.2.2. MODELUL DRUDE-LORENTZ

În cadrul acestui model se admite că electronii liberi din metal se mișcă, la fel ca și moleculele unui gaz, la întîmplare și suferă succesiv diferite ciocniri. Aceste ciocniri au loc între electroni și neregularitățile sau defectele de structură precum și ionii care se află într-o mișcare de oscilație în jurul pozițiilor lor de echilibru.

În absența unui cîmp electric, electronii se mișcă rectiliniu între ciocniri; direcțiile de mișcare sînt complet arbitrare și în medie nu are loc o deplasare (drift) a electronilor într-o anumită direcție. Totuși dacă se aplică un cîmp electric exterior de intensitate **E**, asupra fiecărui electron acționează o forță de mărime $F = eE$ și de sens contrar cîmpului. Corespunzător electronii capătă o mișcare accelerată, cu accelerația

$$a = \frac{eE}{m}, \tag{5.3}$$

în sens invers cîmpului și traiectoriile lor între ciocniri nu mai sînt rectilinii ci arce de parabole. Electronii capătă deci o mișcare dirijată în sens contrar cîmpului, numită *mișcare de drift*. Viteza corespunzătoare acestei muișcări v_D se numește *viteză de drift*.

Mișcarea de drift determină apariția unui curent electric prin proba considerată. Densitatea de curent, **j**, corespunzătoare se poate calcula ușor considerînd un conductor de formă cilindrică din acel metal convenabil ales. Notînd cu n_0 concentrația electronilor din metalul considerat, atunci sarcina totală care trece în timpul dt prin secțiunea transversală S a conductorului va fi egală cu: $\mathrm{d}Q = en_0Sv_D\mathrm{d}t$. Densitatea de curent prin conductor are atunci expresia:

$$j = \frac{1}{S}\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = n_0ev_D. \tag{5.4}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă definim o nouă mărime caracteristică deplasării electronilor prin metal, numită *mobilitatea electronilor*, prin relația

$$\mu = \frac{v_D}{\mathbf{E}}, \tag{5.5}$$

atunci expresia (5.4) devine

$$\mathbf{j} = n_0 e \mu \, \mathbf{E}. \tag{5.6}$$

Comparînd (5.6) cu legea lui Ohm (5.1), rezultă următoarea expresie pentru conductivitatea electrică a metalului

$$\sigma = n_0 e \mu. \tag{5.7}$$

Se poate defini apoi așa-numitul *timp de relaxare*, τ, pentru electroni în cîmp electric, ca fiind timpul mediu în care electronii revin la starea de echilibru termic (statistic) după înlăturarea cîmpului aplicat, sau invers după aplicarea lui. Cu acesta putem scrie ecuația de mișcare a unui electron sub forma

$$m \frac{dv_D}{dt} + m \frac{v_D}{\tau} = eE. \tag{5.8}$$

Starea de echilibru corespunde situației $\frac{dv_D}{dt} = 0$ și atunci din (5.8) se obține

$$v_D = \frac{eE}{m} \tau \tag{5.9}$$

Mobilitatea va fi egală cu $\mu = \frac{e}{m} \tau$ și (5.7) devine

$$\sigma = \frac{n_0 e^2 \tau}{m}. \tag{5.10}$$

Această expresie a conductivității electrice obținută în teoria Drude-Lorentz se menține și în modele cuantice mai complicate, diferența constînd doar în alte definiții pentru n_0, m și τ.

Pentru a deduce dependența de temperatură a conductivității σ se apelează la teoria cinetică a sistemelor de particule, conform căreia timpul de relaxare τ se aproximează cu timpul mediu dintre două ciocniri:

$$\tau = \frac{\lambda}{u}; \tag{5.11}$$

Scanned with OKEN Scanner

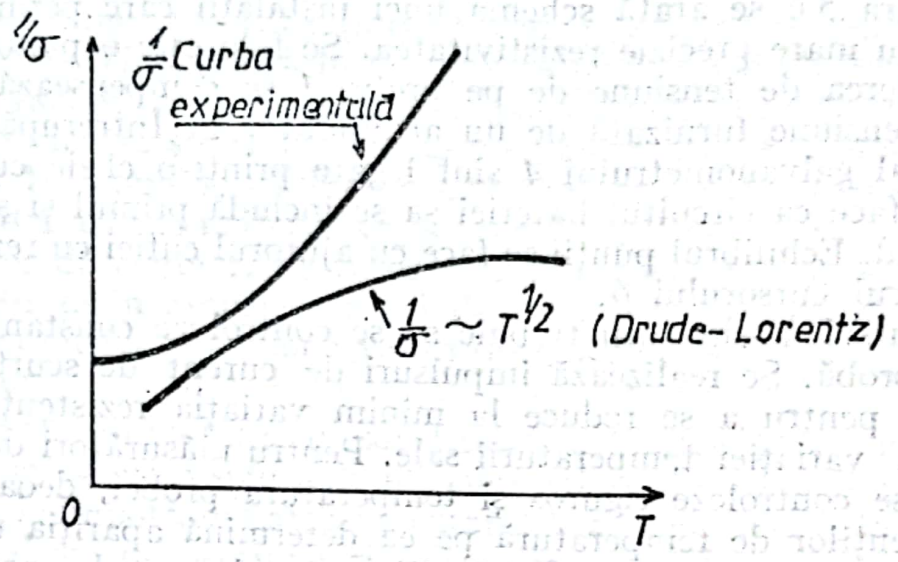


Fig. 5.5

unde λ este drumul liber mediu între două ciocniri și $u = \sqrt{3kT/m}$ este viteza pătratică medie a electronilor. Admițînd că λ este de ordinul distanței a dintre doi ioni vecini din rețeaua cristalină, rezultă:

$$\sigma = \frac{n_0 e^2 a}{(3mkT)^{1/2}}. \tag{5.12}$$

Această relație arată că conductivitatea σ variază proporțional cu $T^{-1/2}$; o comparație a acestui rezultat cu curba experimentală (fig. 5.5) arată o totală discordanță. Explicația discordanței constă în aceea că pentru deducerea expresiei timpului de relaxare, τ, trebuie să se folosească legea de distribuție cuantică Fermi-Dirac, și nu cea clasică ce a condus la expresia $u = \sqrt{3kT/m}$. În domeniul temperaturilor foarte joase, datele experimentale arată că $1/\sigma \sim T^5$, iar în domeniul temperaturilor înalte $1/\sigma \sim T$.

5.2.3. MĂSURAREA REZISTIVITĂȚII METALELOR

Înainte de a prezenta alte rezultate ale modelului clasic al electronilor liberi, vom analiza caracteristicile metodelor de măsurare, cu precizie mare, a rezistivității metalelor. Desigur aceste metode se bazează pe expresia

$$\rho = R\frac{S}{l}, \tag{5.13}$$

unde R este rezistența unui conductor cilindric construit din metalul studiat, S secțiunea și l lungimea acestuia.

Scanned with OKEN Scanner

În figura 5.6 se arată schema unei instalații care permite să se determine cu mare precizie rezistivitatea. Se folosește o punte Kelvin, în care căderea de tensiune de pe proba *1* se compensează printr-o cădere de tensiune furnizată de un acumulator *2*. Întrerupătorul bateriei *3* și al galvanometrului *4* sînt legate printr-o cheie cu contact dublu care face ca circuitul bateriei să se închidă primul și să se deschidă ultimul. Echilibrul punții se face cu ajutorul cutiei cu rezistențe *5* și cu ajutorul cursorului *6*.

În decursul măsurătorii trebuie să se controloze constanța curentului prin probă. Se realizează impulsuri de curent de scurtă durată prin probă, pentru a se reduce la minim variația rezistenței probei ca urmare a variației temperaturii sale. Pentru măsurători de precizie trebuie să se controleze riguros și temperatura probei, deoarece prezența gradienților de temperatură pe ea determină apariția unor tensiuni termoelectrice parazite. În acest scop proba se plasează într-un termostat ce conține un lichid neconductor din punct de vedere electric. Drept un astfel de lichid se folosesc izopentanul (în domeniul de temperatură 110—330 K), diferite uleiuri (între 300 și 600 K) sau

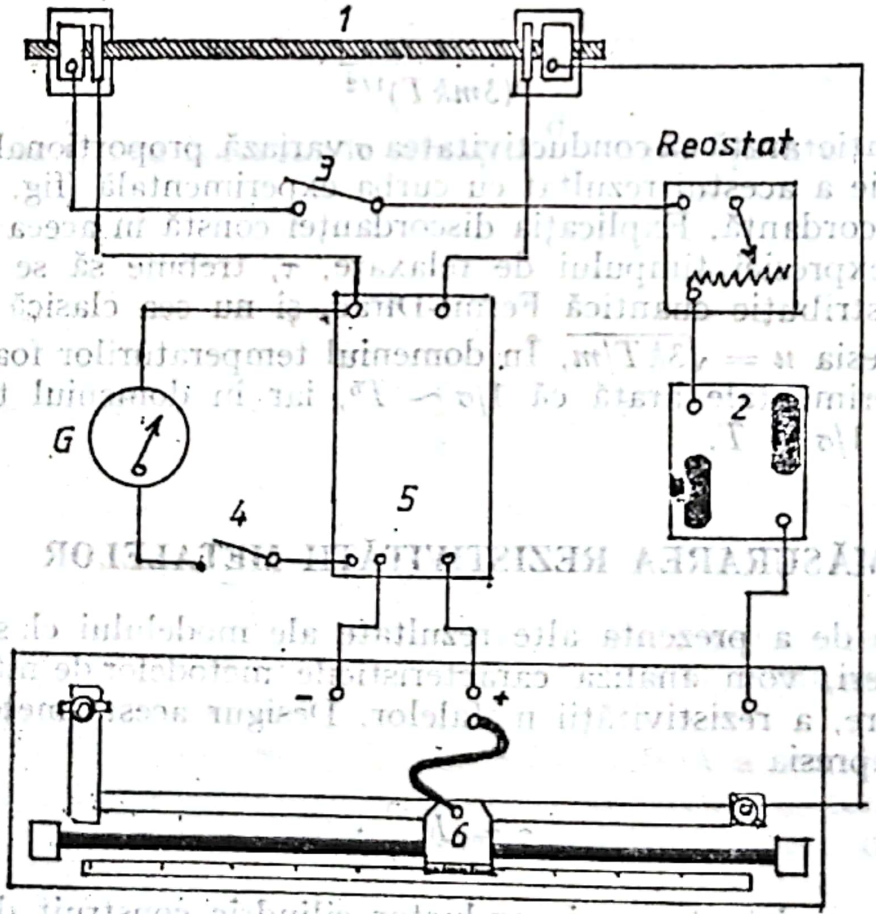


Fig. 5.6

săruri topite cum ar fi LiBr (între 550 și 1500 K). Pentru măsurători în domeniul 4—77 K (adică între punctele de fierbere ale heliului lichid și azotului lichid, respectiv) se poate plasa proba într-un criostat vidat în care ea se încălzește treptat de la temperatura de 4 K în sus. Pentru măsurători la temperaturi înalte se recomandă ca legăturile electrice să se facă din același material ca și proba însăși pentru a evita apariția potențialelor de contact. Se recomandă, de asemenea, ca măsurătorile să se efectueze în ambele sensuri de trecere a curentului prin probă și să se facă media celor două valori obținute pentru a se înlătura efectele erorilor.

Principala dificultate o constituie pregătirea probei; în primul rînd trebuie să se dispună de un material foarte pur, pentru a se elimina efectele importante ale impurităților. Trebuie apoi să se folosească probe cilindrice de secțiune riguros constantă. În cazul materialelor dure trebuie să se folosească matrițe perfecte în care să se toarne proba ce urmează a se măsura. O atenție deosebită trebuie acordată acum defectelor de turnare care trebuie depistate prin măsurarea densității probelor. De fiecare dată trebuie să se facă măsurători pe mai multe probe pentru a se confirma reproductibilitatea valorilor obținute pentru rezistivitate.

5.2.4. CONDUCTIBILITATEA TERMICĂ

În cadrul modelului clasic Drude-Lorentz un succes deosebit s-a obținut la deducerea coeficientului de conductibilitate termică a unui metal. Pentru a deduce acest coeficient, vom folosi o analogie între fenomenul de conductibilitate termică și cel electric.

Considerăm o probă dintr-un metal, pe care există un gradient de temperatură, analogul gradientului de potențial electric, și notăm cu T_0 și $T_0 + \Delta T$ temperatura la cele două capete ale sale. Deoarece energia cinetică a electronilor este $\varepsilon = \frac{3}{2} kT$, înseamnă că între cele două capete ale barei există o diferență $\frac{3}{2} k \Delta T$ a energiei. Această variație apare ca și cum în probă ar acționa un cîmp pentru care temperatura T joacă rolul de potențial. Se poate deci considera că asupra electronilor se exercită forța $F = \frac{3}{2} k$ grad T care determină un drift al acestora, exact ca și într-un cîmp electric.

Scanned with OKEN Scanner

Legea de mișcare are, în cazul de față, forma

$$m\left(\frac{\mathrm{d}\mathbf{v}_D}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathbf{v}_D}{\tau}\right)=\frac{3}{2}k\ \mathrm{grad}\,T. \tag{5.14}$$

Starea de echilibru (regim) este determinată de condiția $\mathrm{d}v_D/\mathrm{d}t=0$, care înlocuită în (5.14) conduce la următoarea valoare a vitezei de drift (termic):

$$\mathbf{v}_D=\frac{3}{2}\frac{k}{m}\tau\ \mathrm{grad}\ T. \tag{5.15}$$

Fiecare electron transportă o energie $\varepsilon=\frac{3}{2}kT$, așa încît, prin analogie cu cazul conductibilității electrice, densitatea curentului de energie $\mathbf{j}_Q$, are expresia

$$\mathbf{j}_Q=n_0\varepsilon v_D=\left(\frac{3}{2}\right)^2 n_0\frac{k^2}{m}\tau T\ \mathrm{grad}\ T \tag{5.16}$$

Coeficientul de conductibilitate, K, se calculează ușor cu ajutorul relației (5.16)

$$K=\frac{j_Q}{|\ \mathrm{grad}\ T\ |}=\left(\frac{3}{2}\right)^2 n_0\frac{k^2}{m}\tau T. \tag{5.17}$$

În această relație intră timpul de relaxare τ, care se poate evalua numai din considerente cuantice, ținînd seama de interacțiunea electron-fonon.

Dacă se calculează raportul $K/\sigma T$, folosind relațiile (5.10) și (5.17), se obține cunoscută *lege Wiedemann-Franz*

$$\frac{K}{\sigma T}=\left(\frac{3}{2}\right)^2\left(\frac{k}{e}\right)^2=L=\mathrm{const.} \tag{5.18}$$

unde L este cunoscut sub denumirea de *numărul lui Lorentz*. Acest rezultat este în foarte bună concordanță cu datele experimentale pentru majoritatea metalelor aflate la temperatura camerei. După cum rezultă din fig. 5.2 acest rezultat nu mai este valabil la temperaturi relativ joase; dar pentru temperaturi foarte joase, raportul $K/\sigma T$ este din nou constant. Acest lucru nu rezultă însă în cadrul modelului Drude-Lorentz, ceea ce constituie un alt neajuns al său. Rezultate corecte se obțin aplicînd statistica Fermi-Dirac pentru electronii din metale.

Scanned with OKEN Scanner

5.3. MODELUL CUANTIC AL ELECTRONILOR LIBERI

5.3.1. DISTRIBUȚIA FERMI-DIRAC

În cadrul modelului cuantic se presupune, ca și anterior, că electronii dintr-un metal se mișcă liber în întregul volum ocupat de acesta. Ca urmare ei au numai energie cinetică, a cărei expresie este

$$W = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \tag{5.19}$$

unde k este numărul de undă al undei asociate fiecărui electron. Numărul electronilor care au energia cuprinsă în intervalul W și $W + \mathrm{d}W$, are expresia

$$\mathrm{d}n = f_F(W)\, g(W)\, \mathrm{d}W \tag{5.20}$$

unde $g(W)$ este densitatea numărului de stări, iar $f_F(W)$ este funcția de distribuție Fermi-Dirac.

În figura 5.7 se arată reprezentarea grafică a densității numărului de stări $g(W)$ și a cantității $f_F(W) \cdot g(W)$, denumită densitatea de populație a stărilor, ca funcții de energia W a electronilor. La zero absolut sînt populate toate stările pînă la nivelul Fermi, restul fiind neocupate. La temperaturi, T, diferite de zero absolut sînt populate și stări superioare nivelului Fermi, distribuția electronilor fiind indicată în fig. 5.7 prin aria hașurată.

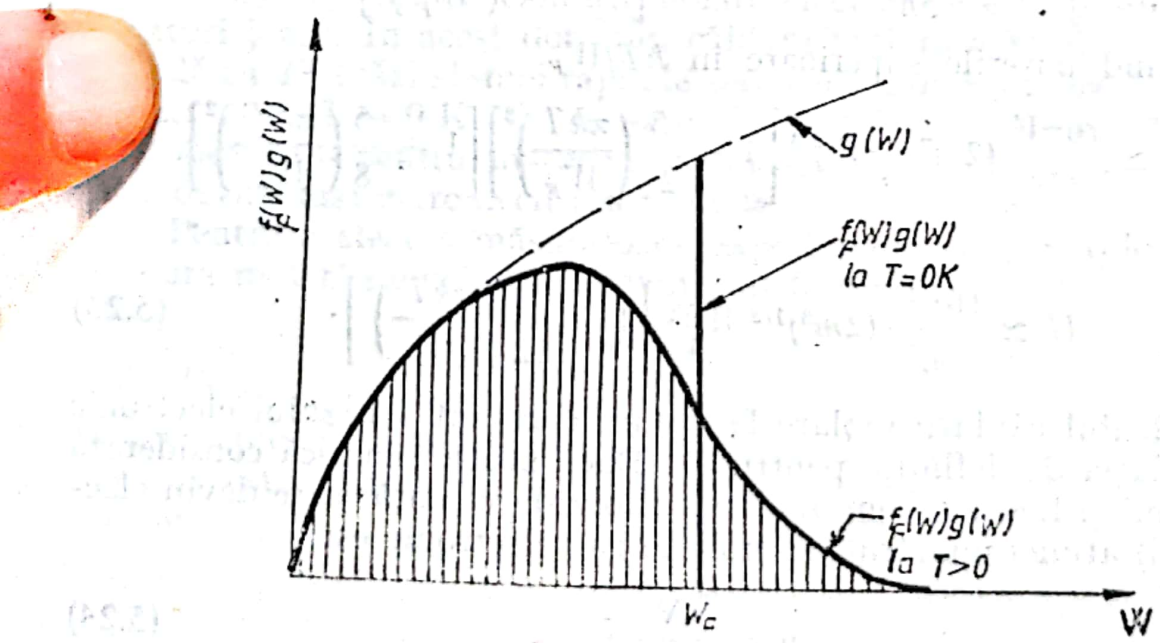


Fig. 5.7

Scanned with OKEN Scanner

Folosind această distribuție se pot deduce unele proprietăți ale metalelor, care nu rezultă din considerente clasice. Acestea vor fi prezentate în paragrafele ce urmează.

5.3.2. CĂLDURA SPECIFICĂ A GAZULUI ELECTRONIC DEGENERAT

La temperaturi obișnuite energia de agitație termică a electronilor dintr-un metal, kT, este mult mai mică decît energia Fermi. Ca urmare, numai electronii din stările apropiate de nivelul Fermi pot trece pe nivele superioare neocupate și deci aceștia determină proprietățile observabile ale unui metal.

Pentru a determina, pe aceste baze, căldura specifică a gazului electronic degenerat, trebuie să cunoaștem mai întîi energia internă, U, a acestuia ca o funcție de temperatură. Aceasta se calculează după cum urmează

$$U = \int_0^\infty W g(W) f_F(W)\, dW = \frac{8\pi V}{h^3} (2m^3)^{1/2} \int_0^\infty \frac{W^{3/2}\, dW}{e^{W-\mu/kT} + 1}. \quad (5.21)$$

Integrala din această expresie nu poate fi evaluată analitic, dar au fost folosite metode numerice pentru calcularea ei aproximativă și valorile obținute sînt tabelate. Cînd se îndeplinește condiția $\mu/kT \gg 1$, se obține următoarea soluție asimptotică

$$U \simeq \frac{16\pi V}{5h^3} (2m^3)^{1/2} \mu^{5/2} \left[1 + \frac{5}{8}\left(\frac{\pi kT}{W_F}\right)^2\right] \quad (5.22)$$

sau neglijînd puterile superioare în kT/W_F

$$U \simeq \frac{16\pi V}{5h^3} (2m^3)^{1/2} W_F^{5/1} \left[1 - \frac{5}{24}\left(\frac{\pi kT}{W_F}\right)^2\right]\left[1 + \frac{5}{8}\left(\frac{\pi kT}{W_F}\right)^2\right]$$

De aici se obține

$$U \simeq \frac{16\pi V}{5h^3} (2m^3)^{1/2}\, W_F^{5/2} \left[1 + \frac{5}{12}\left(\frac{\pi kT}{W_F}\right)^2\right]. \quad (5.23)$$

Pentru calculul căldurii molare la volum constant a gazului electronic folosim relația de definiție pentru C_v. Dacă proba metalică considerată are N atomi și fiecare atom are Z electroni de valență (care devin electroni liberi) atunci numărul de moli de gaz electronic este

$$\nu = \frac{N}{ZN_A}. \quad (5.24)$$

Scanned with OKEN Scanner

Folosind relația (5.24) se obține

$$C_v = \frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = Z\frac{\pi^2}{2} R\frac{T}{T_F} = \gamma T, \qquad (5.25)$$

unde $T_F = W_F/k$ este temperatura Fermi, iar γ este o constantă caracteristică gazului electronic. Relația (5.25) arată că C_v variază direct proporțional cu T, în concordanță cu datele experimentale.

La temperatura camerei căldura molară a gazului electronic dintr-un metal este mică în raport cu valoarea $C_v = 3R$ (legea Dulong-Petit) care rezultă pe baza vibrațiilor rețelei. Deoarece căldura molară a rețelei nu depinde, la temperaturi înalte, de temperatură s-ar părea că este posibil să se determine experimental căldura molară a gazului electronic prin creșterea temperaturii. Dar în realitate acest lucru nu este posibil. În primul rînd, chiar la temperaturi înalte, apropiate de punctul de topire, căldura molară a gazului electronic este încă mult mai mică decît cea a rețelei. În al doilea rînd, la temperaturi înalte apar și vibrații neliniare (nearmonice) ale rețelei, ceea ce face ca în expresia căldurii molare a rețelei să apară o contribuție proporțională cu T ca și în cazul celei electronice. Ca urmare nu se poate deosebi contribuția electronică de cea dată de nearmonicitatea vibrațiilor. În al treilea, în apropierea punctului de topire a metalului crește concentrația vacanțelor și a atomilor interstițiali din rețea. Aceste defecte aduc, de asemenea, o contribuție la căldura molară a metalului care crește exponențial cu temperatura. Ca urmare la temperaturi înalte nu se poate determina căldura molară electronică, datorită efectelor enumerate care conduc la creșterea valorii lui C_v în raport cu $3R$.

Totuși, măsurarea căldurii molare electronice este posibilă la temperaturi joase. În acest domeniu căldura molară a rețelei este proporțională cu T^3, scăzînd mai rapid la zero decît căldura molară electronică atunci cînd $T \to 0$ K. Ca urmare, la temperaturi suficient de joase de (obicei 4 K pentru majoritatea metalelor), căldura molară electronică devine mai mare decît cea a rețelei, putînd fi deosebită de aceasta.

Pentru a efectua măsurătorile experimentale, se exprimă mai întîi căldura molară la volum constant sub forma

$$C_v = AT^3 + \gamma T, \qquad (5.26)$$

unde A și γ sînt constante ce depind de natura metalului considerat și au expresiile (4.30) și respectiv (5.25). Din punct de vedere experimental este convenabil să se verifice dependența de temperatură a mărimii

$$\frac{C_v}{T} = AT^2 + \gamma \qquad (5.27)$$

Scanned with OKEN Scanner

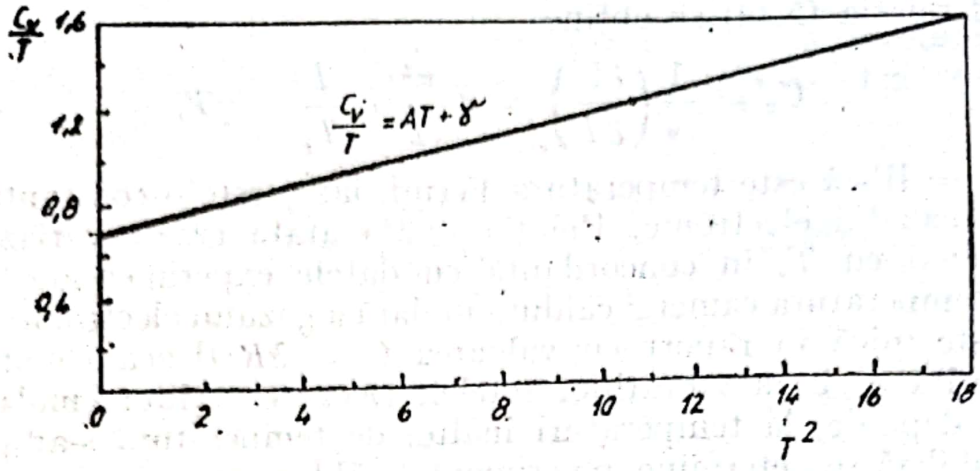


Fig. 5.8

trasînd graficul lui C_v/T în funcție de T^2. Conform relației (5.27) acest grafic trebuie să fie o dreaptă cu panta A și a cărei ordonată la origine este egală cu γ. Un astfel de grafic este arătat în fig. 5.8 pentru cazul cuprului. Din grafic rezultă $\gamma = (0{,}668 \pm 0{,}004)\ 10^{-3}$ J/mol · K² și temperatura Debye $\Theta_D = (343{,}2 \pm 1{,}3)$ K. Instalația experimentală folosită pentru măsurători este reprezentată grafic în fig. 5.9. Temperaturile joase, de pînă la 1 K se obțin prin evaporarea heliului lichid, iar cele sub 1 K prin metoda demagnetizării adiabatice, folosind o sare paramagnetică, de exemplu $CuK_2(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$. Măsurarea temperaturii se face prin determinarea susceptibilității magnetice a unei substanțe convenabil alese (de exemplu $Ce_2Mg_3(NO_3) \cdot 24H_2O$).

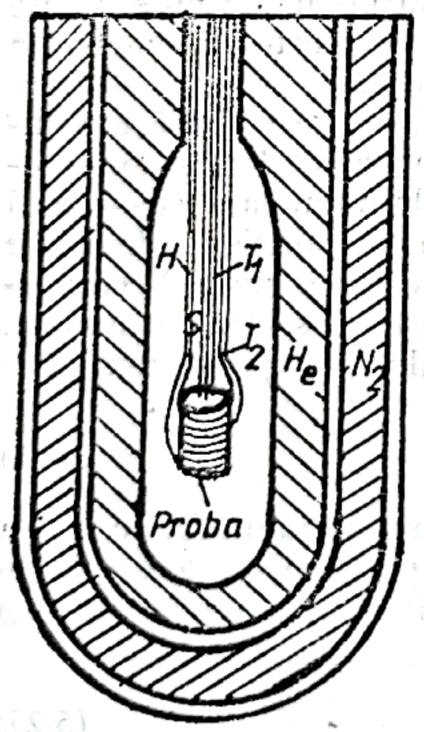


Fig. 5.9

În tabelul 5.1 sînt date valorile experimentale ale lui γ pentru diferite metale. Valorile observate sînt de ordinul de mărime așteptat, dar adesea se constată unele mici diferențe față de valorile teoretice. Aceste mici diferențe sînt explicate pe baza a trei efecte separate:

(i) în cadrul teoriei electronilor liberi s-a neglijat interacțiunea electronilor cu potențialul periodic al rețelei cristaline rigide. Această interacțiune se ia în considerare asociind electronilor așa-numita masă efectivă, m_e^*, în locul celei obișnuite (vezi cap. 7);

(ii) fiecare electron determină o polarizare sau distorsionare a rețelei din jurul său,

Tabelul 5.1

Metalul	γ (mJ/mol · K²)	Metalul	γ (mJ/mol · K²)
Li	1,8	Rh	4,90
Be	0,23	Pd	9,90
Na	1,40	Ag	0,611
Mg	1,30	Cd	0,63
Al	1,35	In	1,60
K	2,20	Sb	0,24
Ca	2,90	Ba	2,70
Ti	3,50	La	10,00
V	9,30	Lu	9,50
Cr	1,40	Hf	2,60
Mn	18,00	Ta	5,90
Fe	5,00	W	1,30
Co	4,70	Re	2,30
Ni	7,10	Os	2,40
Cu	0,668	Ir	3,10
Zn	0,65	Pt	6,80
Ga	0,60	Au	0,75
Rb	2,60	Hg	2,10
Y	8,50	Tl	2,60
Sr	3,60	Pb	3,30
Zr	3,00	Bi	0,021
Nb	7,60	Th	4,70
Mo	2,00	U	11,00
Ru	3,30		

avînd tendința de a trage ionii înconjurători după el. Acest efect determină o creștere a masei efective a electronilor și în cazul cristalelor ionice este denumit efect polaronic (cap. 8);

(iii) în mișcarea lor, electronii din metal suferă o acțiune (reacție inerțială) din partea gazului electronic înconjurător. Aceasta determină, de asemenea, o creștere a masei efective. Interacțiunile electron-electron de acest tip se tratează în cadrul modelului lichidului Fermi, elaborat de către L. Landau. Un sistem de electroni de conducție la care se iau în considerare și interacțiunile interelectronice se numește *lichid Fermi*. Modelul lui Landau conduce la evaluarea unor parametri macroscopici ai metalelor, care pot fi determinați, în unele situații, pe cale experimentală.

5.3.3. CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ A METALELOR

În cadrul modelului clasic al electronilor liberi s-a obținut forma funcțională a conductivității σ, dar nu s-a putut explica corect dependența de temperatură a timpului de relaxare τ. Pentru a obține o astfel

Scanned with OKEN Scanner

de dependență, o primă idee este să se considere distribuția Fermi-Dirac pentru electronii liberi din metal, în locul distribuției Maxwell-Boltzamann. Dacă se efectuează calculul lui σ cu această distribuție se obține rezultatul

$$\sigma = \frac{n_0 e^2 \lambda(W_F)}{m v_F} \tag{5.28}$$

unde $\lambda(W_F)$ este drumul liber mediu al electronilor, corespunzător energiei Fermi, iar $v_F = \sqrt{\frac{2W_F}{m}}$ este viteza unui electron cu energia Fermi W_F. Se poate exprima σ și în funcție de timpul liber mediu dintre două ciocniri ale electronilor avînd viteza Fermi

$$\tau_m = \frac{\lambda(W_F)}{v_F}. \tag{5.29}$$

Înlocuind (5.29) în (5.28) rezultă

$$\sigma = \frac{n_0 e^2 \tau_m}{m} \tag{5.30}$$

expresie care este de formă identică cu cea obținută în teoria Drude-Lorentz. Această expresie se obține menținînd presupunerea că electronii din metal suferă ciocniri cu ionii din nodurile rețelei cristaline în mișcarea lor sub acțiunea unui cîmp electric exterior.

Deoarece viteza Fermi este independentă de temperatură, avînd valoarea constantă

$$v_F = \sqrt{\frac{2W_F}{m}} \simeq 10^6 \text{ m/s} \tag{5.31}$$

înseamnă că singura cantitate din (5.30) care poate fi dependentă de temperatură este drumul liber mediu al electronilor. Valorile experimentale ale conductivităților metalelor conduc la valori de ordinul 100 Å pentru drumul liber mediu λ al electronilor la temperaturi obișnuite ($\sim$ 300 K) și mult mai mari la temperaturi înalte. Această valoare este mult mai mare decît distanța dintre nodurile rețelelor cristaline, care este de ordinul cîtorva ângströmi. Înseamnă că totul se petrece astfel încît electronii nu suferă în mișcarea lor ciocniri cu ionii din nodurile rețelei cristaline. Deci pentru a obține o dependență corectă de temperatură a lui λ și deci pentru σ, trebuie să se renunțe la ideea că electronii se ciocnesc de ioni. Acest lucru apare natural dacă se consideră electronii în rețeaua cristalului ca unde, ceea ce include

Scanned with OKEN Scanner

deja efectul potențialului electric periodic al acestuia prin modularea în spațiu a funcțiilor de undă.

Mecanismul fundamental care determină dependența de temperatură a conductivității σ îl constituie ciocnirile electronilor de fononii rețelei adică, interacțiunea electron-fonon. Electronii pot suferi însă ciocniri și cu imperfecțiunile rețelei: atomii de impurități, vacanțe, de rețea, atomi interstițiali, dislocații, frontiere de granulație etc. Deci, în general, rezistivitatea unui metal poate fi scrisă sub forma

$$\rho = \rho_i + \rho_f(T) \qquad (5.32)$$

unde ρ_i este rezistivitatea determinată de difuzia undelor electronice pe imperfecțiunile de rețea, iar $\rho_f(T)$ este rezistivitatea determinată de mișcarea termică a rețelei (adică de interacțiunile electron-fonon). Expresia (5.32) este cunoscută sub denumirea de *legea lui Matthiessen*.

Studiile experimentale arată că ρ_f se anulează atunci cînd $T \to 0$ K. De aceea ρ_i se mai numește *rezistivitate reziduală* a metalului considerat. *Rezistivitatea fononică*, ρ_f are o dependență de temperatură de forma $\rho_f \sim T$, cu excepția temperaturilor foarte joase ($T \ll \Theta_D$) unde $\rho_f \sim T^5$. În figura 5.10 se prezintă dependența de temperatură a rezistivității, ρ, în cazul sodiului. Din grafic se observă clar cele

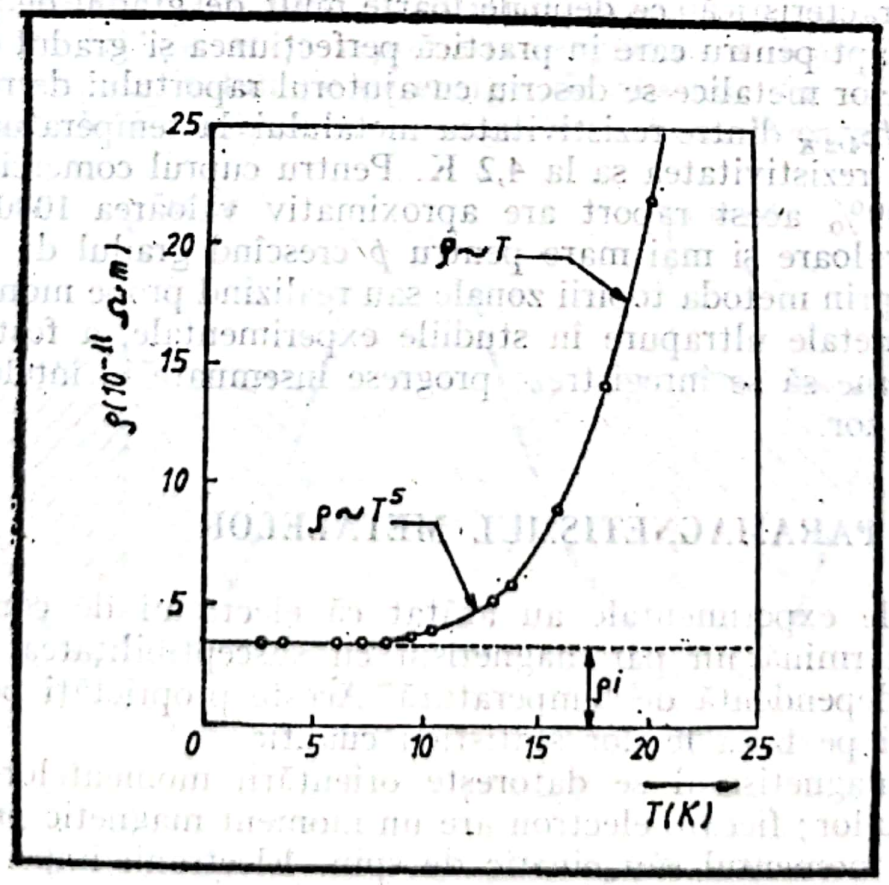


Fig. 5.10

două contribuții la rezistivitate: reziduală și fononică. Măsurătorile arată că rezistența reziduală poate varia de la o probă la alta, funcție de puritatea și gradul de imperfecțiune a cristalului. Calculul detaliat al rezistivității fononice a metalelor este complicat, implicînd evaluarea secțiunilor de ciocnire electron-fonon și nu va fi prezentat aici. În schimb se vor prezenta unele rezultate experimentale și teoretice privind rezistivitatea reziduală. După cum s-a menționat deja, atunci cînd temperatura tinde la zero absolut rezistivitatea metalelor normale tinde la valoarea constantă ρ_i — rezistivitatea reziduală. Excepție de la această regulă fac metalele și aliajele supraconductoare la care sub o anumită temperatură critică, T_c, rezistența dispare. Acest fenomen nu are însă nimic comun cu scăderea rezistenței determinată de micșorarea difuziei (împrăștierii) electron-fonon. Din contră, s-a constatat că la trecerea în faza supraconductoare interacțiunea fonon-electron joacă un rol esențial. Într-adevăr, tocmai metale slab conductoare ca plumbul, mercurul, cositorul, zincul și niobiul devin supraconductoare. Interacțiunea puternică electron-fonon, proprie acestor materiale, limitează rezistența lor peste temperatura critică.

Rezistența reziduală a metalelor normale apare datorită împrăștierii electronilor de conducție pe defectele rețelei cristaline. Ea reprezintă o caracteristică ce depinde foarte mult de gradul de perfecțiune a probei, fapt pentru care în practică perfecțiunea și gradul de puritate ale cristalelor metalice se descriu cu ajutorul raportului de rezistivitate $p = \rho_{273\ K}/\rho_{4,2\ K}$ dintre rezistivitatea metalului la temperatură normală (273 K) și rezistivitatea sa la 4,2 K. Pentru cuprul comercial de puritate 99,999% acest raport are aproximativ valoarea 1000. Se poate obține o valoare și mai mare pentru p crescînd gradul de puritate al metalului prin metoda topirii zonale sau realizînd probe monocristaline. Folosind metale ultrapure în studiile experimentale, a fost posibil în ultima vreme să se înregistreze progrese însemnate în înțelegerea proprietăților lor.

5.3.4. PARAMAGNETISMUL METALELOR

Studiile experimentale au arătat că electronii de conducție din metale determină un paramagnetism cu susceptibilitatea de valoare mică și independentă de temperatură. Aceste proprietăți pot fi explicate numai pe baza legilor statisticii cuantice.

Paramagnetismul se datorește orientării momentelor magnetice ale electronilor; fiecare electron are un moment magnetic propriu antiparalel cu momentul său cinetic de spin. Electronii împerecheați din păturile interne atomice dau un moment magnetic rezultant nul, astfel

Scanned with OKEN Scanner

încît alinierea apare pentru momentele electronilor liberi ce provin din straturile exterioare. Raționînd ca și în cazul paramagnetismului izolatorilor (vezi cap. 10), s-ar obține pentru un gaz electronic nedegenerat următoarea expresie pentru intensitatea de magnetizare

$$M = n_0 \mu_B L\left(\frac{\mu_B B}{kT}\right), \tag{5.33}$$

unde n_0 este densitatea volumică a electronilor, μ_B magnetonul Bohr-Procopiu, iar L *funcția Langevin*.

Dacă metalul se află la temperaturi înalte, atunci $\mu_B \cdot B \ll kT$ și atunci funcția lui Langevin se aproximează prin expresia $L(\mu_B \cdot B/kT) \simeq \mu_B \cdot B/kT$, astfel încît susceptibilitatea paramagnetică a electronilor liberi are expresia

$$\chi_F \simeq \frac{n_0 \mu_0 \mu_B^2}{3kT}. \tag{5.34}$$

Aceasta este legea lui Curie pentru paramagnetism și arată că susceptibilitatea paramagnetică a electronilor liberi depinde invers proporțional de temperatura T. Studiile experimentale arată însă, din contră, că susceptibilitatea paramagnetică a electronilor de conducție are o valoare mult mai mică decît cea dată de (5.34) și nu depinde de temperatură.

În figura 5.11 se arată reprezentarea grafică a densității stărilor electronice ocupate în funcție de energie, în absența (fig. 5.11, a) și în prezența (fig. 5.11, b) unui cîmp magnetic extern. Deoarece, conform

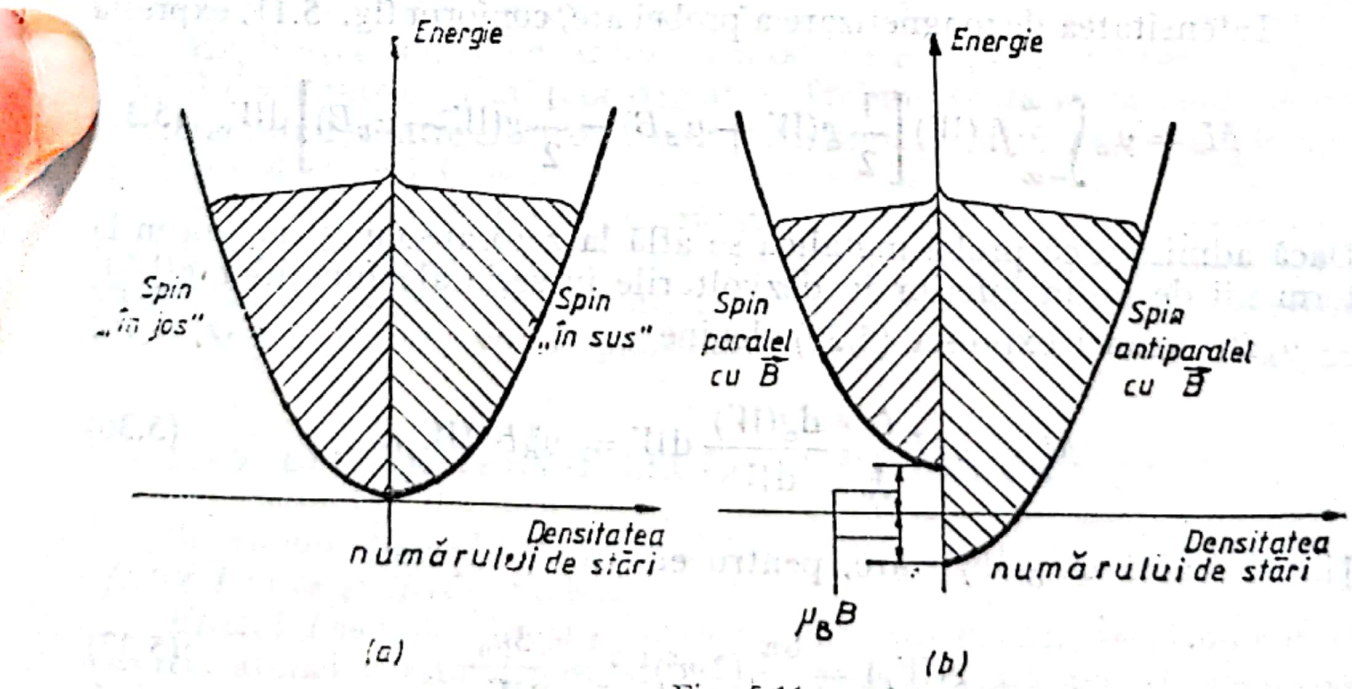


Fig. 5.11

principiului lui Pauli, doi electroni nu pot ocupa aceeași regiune din spațiul k al vectorilor de undă (adică nu pot avea funcții de undă identice), densitatea totală a stărilor poate fi considerată ca o sumă de două componente, fiecare descrisă de jumătate din funcția $g(W)$ ce descrie densitatea numărului de stări. În absența unui cîmp magnetic, stările din cele două jumătăți, corespunzînd la orientări opuse ale spinilor, au aceeași probabilitate de a fi ocupate. Dacă se aplică un cîmp magnetic exterior metalului, atunci spinul electronului poate avea două orientări — cu spin în sus și cu spin în jos — față de direcția inducției **B** a cîmpului. Stările din cele două jumătăți sînt deplasate în cîmp cu cantitățile $\pm \mu_B B$ față de nivelul energiei de zero (fig. 5.11, b). Ca urmare, populația stărilor cu spin antiparalel cu **B** (adică cu moment magnetic paralel cu **B**) va crește în comparație cu cea a stărilor cu spin paralel cu **B**, astfel încît să se mențină neschimbată valoarea comună a potențialului chimic. Prin aceasta rezultă un moment magnetic pozitiv (o intensitate de magnetizare paralelă cu cîmpul) pentru probă, adică un paramagnetism.

Trebuie subliniat că, într-o primă aproximație, intensitatea de magnetizare a probei va fi proporțională cu cîmpul aplicat. Transferul de electroni de la stările cu spin paralel la cele cu spin antiparalel nu este afectat mult de modificarea funcției de distribuție Fermi cu temperatura. Ca urmare susceptibilitatea va fi aproape independentă de temperatură, în concordanță cu observațiile experimentale. Aceasta ne permite să efectuăm calculul susceptibilității paramagnetice χ_P la temperatura $T = 0$ K.

Intensitatea de magnetizare a probei are, conform fig. 5.11, expresia

$$M = \mu_B \int_{-\infty}^{+\infty} f_F(W) \left[\frac{1}{2} g(W + \mu_B B) - \frac{1}{2} g(W - \mu_B B) \right] dW. \quad (5.35)$$

Dacă admitem că proba metalică se află la zero absolut și ne oprim la termenii de ordin inferior în dezvoltările în serie ale funcțiilor $g(W \pm \pm \mu_B B)$, atunci expresia (5.35) devine

$$M = \mu_B^2 B \int_0^{W_F} \frac{dg(W)}{dW} dW = \mu_B^2 B g(W_F). \quad (5.36)$$

Ținînd seama că $g(W_F)$, are, pentru electroni, expresia

$$g(W_F) = \frac{8\pi}{h^3} (2m^3)^{1/2} = \frac{3n_0}{2W_F} \quad (5.37)$$

Scanned with OKEN Scanner

obținem pentru susceptibilitatea magnetică a electronilor liberi, următoarea formulă

$$\chi_P = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{3 n_0 \mu_0 \mu_B^2}{2 W_F} . \tag{5.38}$$

Această formulă a fost obținută de Pauli, fapt pentru care paramagnetismul electronilor liberi este denumit *paramagnetism Pauli.*

În analiza prezentată anterior s-a neglijat efectul cîmpului magnetic asupra mișcării de translație a electronilor. Acest efect a fost luat în considerare, pentru un gaz electronic nedegenerat, de către Landau (1930). Calculele arată că pe această bază rezultă un diamagnetism al metalelor, pentru care susceptibilitatea este 1/3 din cea paramagnetică:

$$\chi_d = - \frac{n_0 \mu_0 \mu_B^2}{2 W_F} . \tag{5.39}$$

Ca urmare susceptibilitatea magnetică totală a electronilor liberi (de conducție) va fi:

$$\chi = \frac{n_0 \mu_0 \mu_B^2}{W_F} . \tag{5.40}$$

Această expresie este în bună concordanță cu valorile determinate experimental pentru χ, în cazul metalelor simple cum ar fi cele alcaline. Pentru metale ale elementelor cu mai mulți electroni de valență se constată o abatere a expresiei (5.40) de la rezultatele experimentale. Explicația constă în aceea că modelul electronilor liberi nu este valabil decît într-o primă aproximație. Trebuie să se ia în considerare și interacțiunile dintre electroni și cîmpul ionilor pozitivi din rețea precum și dintre electronii înșiși.

Subliniem că cercetările au arătat că se obțin rezultate mai corecte pentru susceptibilitate dacă se admite că electronii dintr-un corp solid au o masă efectivă, m_e^*, care diferă de cea de repaus a unui electron liber. Aceste aspecte vor fi prezentate în cap. 7 și 8.

5.3.5. EFECTE TERMOELECTRICE ÎN METALE

Se cunosc trei efecte termoelectrice în metale: *efectul Thomson, efectul Peltier* și *efectul Seebeck.*

Efectul Thomson. Dacă printr-un conductor metalic trece un curent electric atunci acesta degajă o cantitate de căldură proporțională cu I^2R, unde I este intensitatea curentului și R rezistenta conductorului

Scanned with OKEN Scanner

metalic folosit. Dacă, în plus, de-a lungul conductorului se realizează un gradient de temperatură, atunci acesta degajă o cantitate suplimentară de căldură. Inversînd sensul curentului sau a gradientului termic (dar nu a ambilor simultan) se constată o absorbție de căldură, de către conductor. Acest fenomen inversabil este denumit efect Thomson și este caracterizat de așa-numitul *coeficient Thomson* θ

$$Q_T = \theta \, \mathbf{j} \cdot \text{grad } T, \qquad (5.41)$$

unde Q_T este cantitatea de căldură degajată sau absorbită de unitatea de volum în unitatea de timp, iar $\mathbf{j}$ este densitatea curentului electric prin probă. Coeficientul Thomson se consideră pozitiv dacă are loc o degajare de căldură din conductor, adică dacă $\mathbf{j}$ și grad T sînt antiparaleli. Echivalent, θ este pozitiv dacă curentul circulă de la capătul rece al conductorului la cel cald.

Efectul Peltier. Acest efect constă în aceea că, dacă printr-un circuit format din doi conductori metalici diferiți, trece un curent electric atunci la unul din contacte are loc o absorbție de căldură, iar la celălalt o degajare de căldură (fig. 5.12). Deoarece efectul Joule de degajare a căldurii este foarte mare în comparație cu efectul Peltier acesta din urmă poate fi observat numai prin măsurători foarte precise, care adesea implică compensarea celui dintii. Deosebirea fundamentală dintre cele două efecte constă în aceea că în primul se degajă o cantitate de căldură proporțională cu pătratul intensității curentului, iar în al doilea — proporțională cu intensitatea curentului. Înseamnă că efectul Peltier depinde de sensul curentului. Efectul Peltier se caracterizează prin coeficientul Peltier Π, care reprezintă cantitatea de căldură ce se degajă într-o secundă la trecerea unui curent de 1 A prin circuitul format din cele două conductoare.

Efectul Seebeck. Acest efect constă în apariția unei tensiuni electromotoare într-un circuit format din doi conductori metalici diferiți dacă cele două contacte dintre aceștia se mențin la temperaturi diferite (fig. 5.13). Tensiunea V_{AB} care apare la capetele circuitului arătat în fig. 5.13 este o funcție de temperaturile T_0 și T și depinde de natura me-

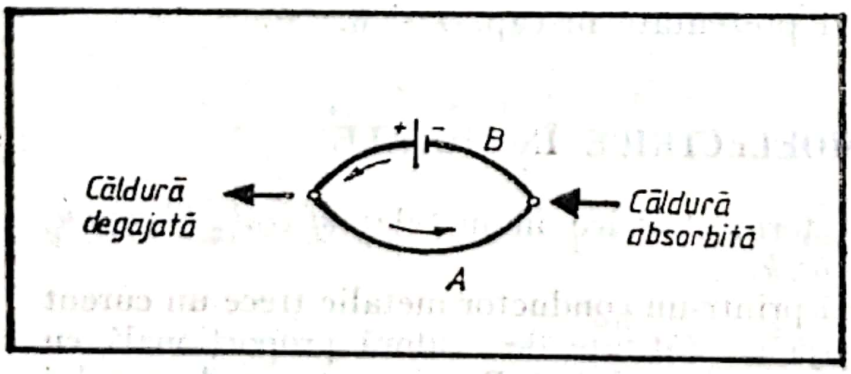


Fig. 5.12

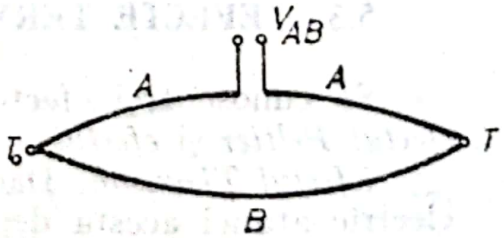


Fig. 5.13

Scanned with OKEN Scanner

talelor A și B din care este format circuitul. Tensiunea termoelectromotoare S_{AB} produsă în circuit are expresia

$$S_{AB}(T_0) = \left[\frac{\partial V_{AB}(T, T_0)}{\partial T}\right]_{T_0}. \tag{5.42}$$

Ea se consideră pozitivă dacă la creșterea temperaturii T potențialul contactului cu această temperatură crește de asemenea. De obicei tensiunea electromotoare se exprimă sub forma $S_{AB} = S_A - S_B$, unde S_A și S_B sînt tensiunile termoelectromotoare absolute ale metalelor A și respectiv B. Tensiunea termoelectromotoare este caracteristică fiecărui metal în parte.

Toate cele trei efecte sînt strîns legate între ele; între coeficientul Thomson θ, coeficientul Peltier Π și tensiunea termoelectromotoare absolută S există următoarele relații de legătură stabilite de Kelvin:

$$\theta_A = T\frac{\partial S_A}{\partial T}, \quad \Pi_{AB} = T(S_B - S_A). \tag{5.43}$$

Tensiunea termoelectromotoare absolută este o caracteristică foarte importantă a unui metal, dar nu poate fi măsurată, de obicei, direct. Măsurătorile de efect Seebeck și Peltier permit să se determine diferența între caracteristicile a două metale, dar nu caracteristica însăși. Efectul Thomson se produce într-un singur material și deci permite să se determine S și Π din relațiile (5.43).

Determinarea lui S pe această cale întîmpină unele greutăți experimentale. În plus, din prima relație (5.43) rezultă

$$S_A = \int_0^T \frac{\theta_A}{T}\,\mathrm{d}T, \tag{5.44}$$

ceea ce înseamnă că, în principiu, trebuie să se măsoare θ pînă la temperatura de zero absolut. Totuși, în acest caz se folosește constatarea teoretică și experimentală că tensiunea termoelectromotoare absolută este identic nulă pentru starea supraconductoare a unui metal. Ca urmare ea poate fi măsurată experimental realizînd un termocuplu dintre un metal normal și un supraconductor. Tensiunea termoelectromotoare ce apare în acest termocuplu în apropierea temperaturii critice (de tranziție) a supraconductorului reprezintă tensiunea termoelectromotoare absolută a metalului normal. Drept supraconductor se poate folosi Nb_3Sn a cărui temperatură de tranziție este egală cu 18 K. Prin această metodă s-a determinat cu precizie tensiunea termoelectromotoare absolută a plumbului pur. Acest metal a devenit în prezent un etalon în măsurătorile de termoelectricitate.

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul 5.2 sînt date valorile tensiunii termoelectrice absolute a plumbului pur între temperaturile 0 și 300 K.

Tabelul 5.2

T (K)	S (μV/K)	T (K)	S (μV/K)
0	0	60	−0,77
5	0	70	−0,78
7,5	−0,22	80	−0,79
8,0	−0,25	90	−0,82
8,5	−0,29	100	−0,86
9,0	−0,34	113,2	−0,91
10,0	−0,43	133,2	−0,96
11,0	−0,51	153,2	−1,02
12,0	−0,59	173,2	−1,06
14,0	−0,70	193,2	−1,10
16	−0,77	213,2	−1,15
18	−0,78	233,2	−1,18
20	−0,78	253,3	−1,21
30	−0,77	273,2	−1,25
40	−0,76	293,2	−1,27
50	−0,77		

Pentru un circuit format din doi conductori A și B și ale căror contacte se află la temperaturile de 0 °C și respectiv 100 °C se definește tensiunea electromotoare caracteristică $S_{AB}^{0;\,100}$. Această tensiune se consideră pozitivă dacă prin contactul cald (100° C) curentul circulă de la A spre B, adică în sensul săgeților din fig. 5.14, a. Dacă pe conductorul B se introduce un milivoltmetru atunci polaritatea va fi cea arătată în fig. 5.14, b. Drept conductor de referință A se folosește unul și același material, de exemplu platina. În tabelul 5.3 sînt date valorile tensiunii termoelectromotoare ale cîtorva metale față de platină, la o diferență de temperatură de 100°C.

Mărimile tensiunii electromotoare față de platină a două metale permit calculul acestei tensiuni a celor două metale unul în raport cu celălalt.

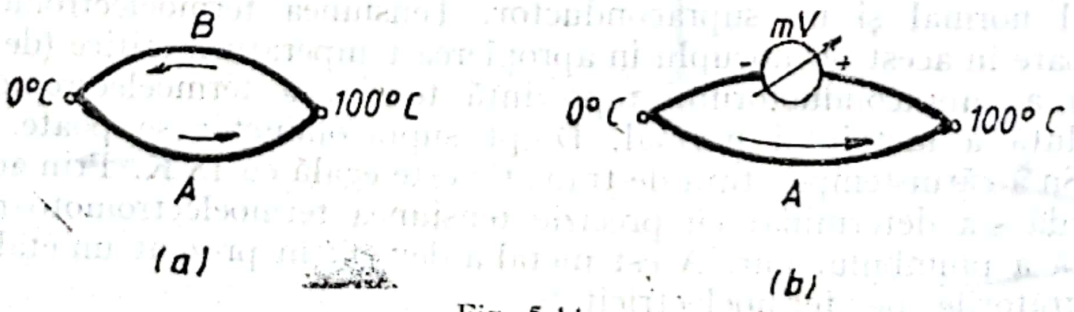


Fig. 5.14

Tabelul 5.3

Materialul	Tensiune termoelectromotoare (mV)
Bismut	−7,00
Constantan	−3,47
Nichel	−1,94
Paladiu	−0,28
Platină	0,00
Aluminiu	+0,40
Iridiu	+0,60
Platină 90% + + Rhodiu 10%	+0,65
Cupru	+0,67
Argint	+0,79
Aur	+0,80
Manganină	+0,82
Wolfram	+0,90
Fier	+1,89
Nichel-Crom	+2,20
Stibiu	+4,70

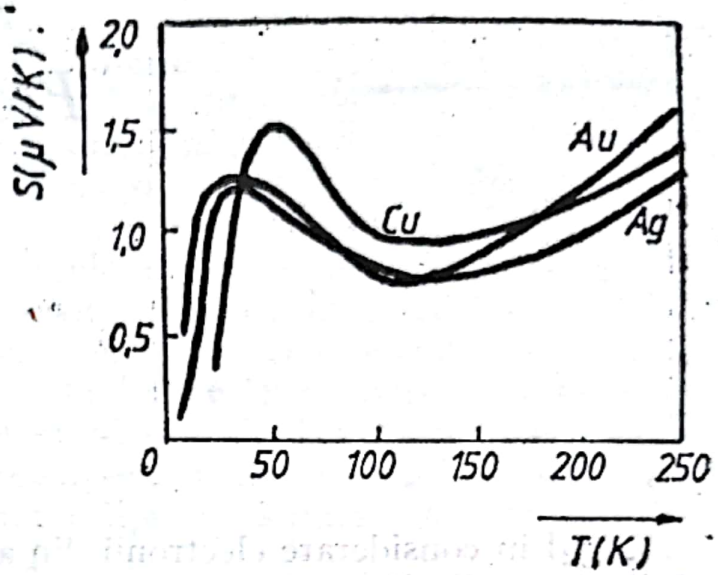


Fig. 5.15

De exemplu $S^{0;\,100}_{\text{Constantan, Cu}} = S^{0;\,100}_{\text{Pt, Cu}} - S_{\text{Pt, Constantan}} = +\,4{,}14$ mV

Termocurentul trece deci prin contactul cald de la constantan la cupru dacă în fig. 5.14, b conductorul A este constantan și B — cupru.

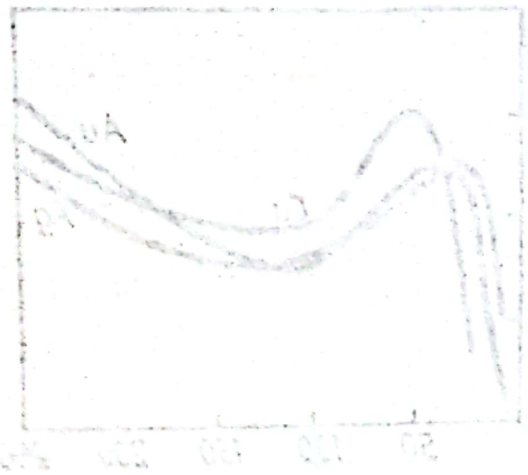
Pentru construcția termocuplurilor se folosesc perechi de materiale pentru care tensiunea termoelectromotoare are valori cît mai mari și depinde liniar de temperatură. Trebuie subliniat însă că dependența liniară are loc, după cum arată măsurătorile, numai în anumite domenii de temperatură. În fig. 5.15 se arată dependența de temperatură a tensiunii termoelectromotoare absolute, S, pentru cîteva metale. Se observă că în domeniul temperaturilor înalte această tensiune variază într-adevăr liniar cu temperatura, dar în regiunea temperaturilor joase (sub temperatura aerului lichid — 80 K) variația este neliniară. Dintre metalele folosite pentru construcția termocuplurilor enumerăm Cu, Fe, Pt, iar dintre aliaje — constantanul, copelul (56% Cu, 44% Ni), alumelul (95% Ni, 10% Cr), Pt—Rh (90% Pt, 10% Rh). Termocupluri copel-cupru se utilizează în domeniul de temperaturi de la −250°C la +600° C, copel-fier de la −200°C la + 1000°C, cromel-alumel de la 0 la 1100°C, unde tensiunea electromotoare variază liniar cu temperatura.

Termocuplurile realizate din metale și aliaje ale acestora nu se folosesc de obicei ca surse de curent datorită eficienței lor foarte scăzută (aproximativ 0,5%). Cercetările au arătat că termocuplurile realizate din materiale semiconductoare au un randament mult mai mare, de ordinul 10%, fapt pentru care acestea pot fi folosite pentru generatoare de curent.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 6

Proprietăţile electrice ale izolatorilor



Luînd în considerare electronii din atomii ce compun un corp solid trebuie, în mod obligatoriu, să se facă o distincţie între izolatori şi metale (conductori). Anume, în izolatori toţi electronii sînt legaţi de atomi, în timp ce la metale electronii de valenţă se comportă ca şi cum ar fi liberi să se mişte în întregul volum al corpului. Această distincţie implică definirea a două tipuri de mărimi electrice. În plus, pentru studiul unui ansamblu de electroni liberi trebuie să se folosească metodele statisticii cuantice Fermi-Dirac cum s-a arătat în cap. 5, în timp ce pentru electronii legaţi se pot folosi metodele statistice clasice Maxwell-Boltzmann. În acest capitol se vor prezenta proprietăţile electrice ale cristalelor izolatoare.

Pentru a completa modelul de cristal considerat în capitolele anterioare, se va asocia atomilor, moleculelor sau ionilor din nodurile reţelei cristaline sarcini electrice, momente electrice dipolare şi chiar momente electrice de ordin superior. În acest fel se pot explica unele proprietăţi electrice ale izolatorilor care s-au observat experimental.

6.1. CONSTANTA DIELECTRICĂ

Constanta dielectrică a unui material este o mărime macroscopică care arată cît de eficient este un cîmp electric în polarizarea acelui material. În legătură cu determinarea acestei constante apare dificultatea că proprietăţile microscopice ale atomilor (care se definesc în mecanica cuantică şi fizica atomică) nu sînt măsurabile. Trebuie deci să se stabilească anumite legături între mărimile microscopice şi cele macroscopice (care sînt măsurabile experimental). O asemenea legătură va fi dată de aşa-numita relaţie Clausius-Mossotti, care leagă polarizabilitatea α a atomilor de constanta dielectrică ε (măsurabilă uşor experi-

Scanned with OKEN Scanner

mental) a cristalului ce cuprinde atomii respectivi. În acest fel se vor putea vedea diferitele contribuții la valoarea constantei dielectrice și explica dependența acesteia de frecvență și temperatură.

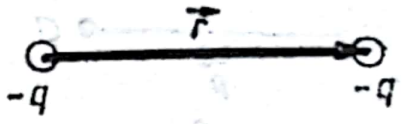


Fig. 6.1

Baza de atomi din nodurile rețelei cristaline se prezintă, în general, ca un sistem de dipoli electrici. Reamintim că prin dipol electric se înțelege un ansamblu de două sarcini, egale și de sens contrar ($\pm q$), dispuse la o anumită distanță r una de alta (fig. 6.1). O mărime ce caracterizează un dipol electric este momentul său dipolar. Dacă se notează cu $\mathbf{r}$ vectorul de poziție al sarcinii pozitive în raport cu cea negativă atunci, momentul electric dipolar $\mathbf{p}$ al unui dipol se definește prin relația

$$\mathbf{p} = q\mathbf{r}. \tag{6.1}$$

Acum, dacă fiecare nod al unei rețele cristaline are, dintr-uu motiv sau altul un moment dipolar, atunci o probă din rețea, de volum finit, va avea un moment dipolar total dat de suma

$$\mathbf{p} = \sum_{i=1}^{N} q_i \mathbf{r}_i. \tag{6.2}$$

Dacă volumul probei este V, atunci definim polarizarea (sau intensitatea de polarizare) $\mathbf{P}$ a probei prin relația

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{p}}{V}. \tag{6.3}$$

Intensitatea de polarizare $\mathbf{P}$ are aceeași unitate de măsură (C/m^2) ca și densitatea superficială de sarcină și este, de fapt, echivalentă cu o densitate superficială de sarcină, deoarece un obiect polarizat va avea sarcină superficială la cele două capete. Ca un exemplu, în fig. 6.2 este arătat momentul electric dipolar permanent al unei molecule de apă. El are valoarea $6{,}2 \cdot 10^{-30}$ C · m și este orientat de la ionul O^{2-} spre mijlocul liniei care unește ionii H^+. În tabelul 6.1 se dau valorile momentului electric dipolar pentru cîteva tipuri de molecule mai cunoscute. Orientarea lui $\mathbf{p}$ pentru unele din aceste molecule este arătată în fig. 6.3.

Intensitatea cîmpului electric $\mathbf{E}$ se definește ca forța ce acționează asupra unității de sarcină electrică

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{F}}{q}. \tag{6.4}$$

Fig. 6.2

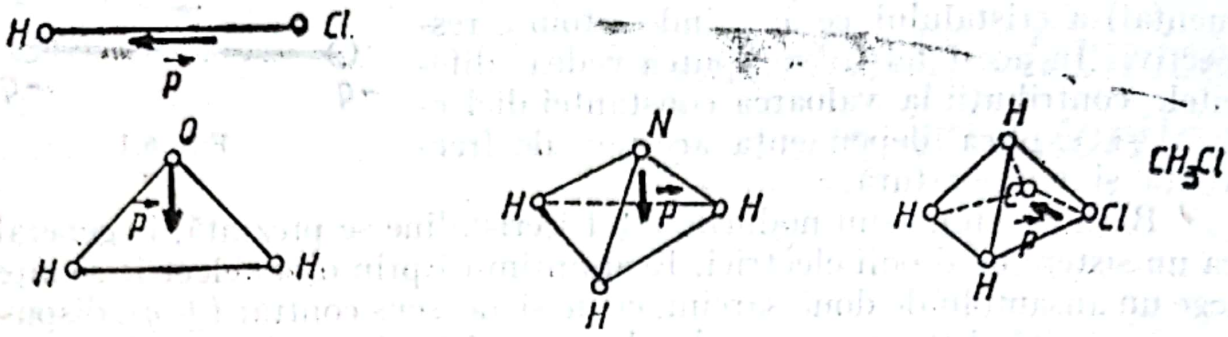


Fig. 6.3

Tabelul 6.1.

Molecula	$p \cdot 10^{30}$ (C · m)
HCl	3,6
HBr	2,6
HI	1,3
CO	0,33
H_2O	6,2
SO_2	5,2
NO_2	1,03
CH_4	0
CH_3Cl	6,25
CH_2Cl_2	5,3
CCl_4	0

Unitatea de măsură pentru **E** în sistemul internațional este V/m.

Vectorul inducție electrică **D** este dat de relația

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \tag{6.5}$$

Constanta dielectrică absolută (sau permitivitatea absolută), ε, are expresia de definiție $\varepsilon = D/E$, iar permitivitatea relativă, ε_r, se poate scrie sub forma

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{D}{\varepsilon_0 E} = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} = 1 + \chi_e, \tag{6.6}$$

unde $\chi_e = \dfrac{P}{\varepsilon E_0}$ este susceptibilitatea electrică a mediului considerat. Susceptibilitatea χ_e măsoară polarizarea pe care o produce un cîmp dat. În vid $P = 0$, $\chi_e = 0$ și deci $\varepsilon_r = 1$, respectiv $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E}$.

Scanned with OKEN Scanner

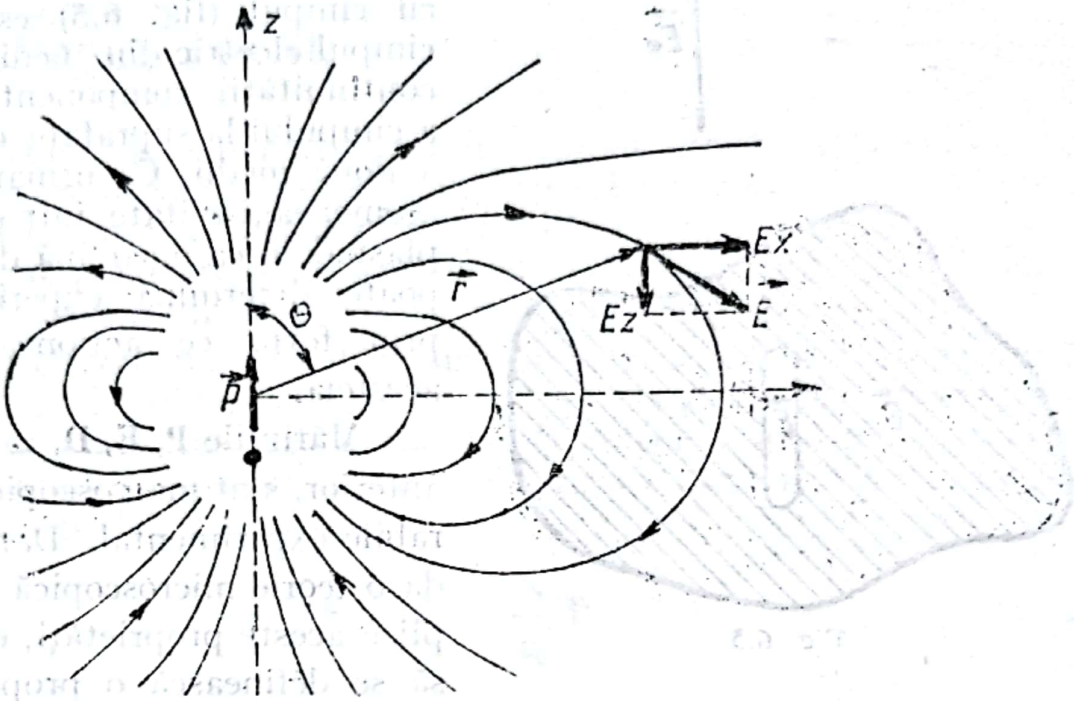


Fig. 6.4

Cîmpul electric într-un punct **r**, creat de un dipol punctiform de moment **p**, este dat de rezultatul binecunoscut din electrostatica elementară

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{3(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r})\,\mathbf{r} - r^2\mathbf{p}}{4\pi\varepsilon_0 r^5}. \tag{6.7}$$

Liniile de forță pentru un dipol așezat de-a lungul axei Oz sînt arătate în fig. 6.4. Potențialul electric și componentele cîmpului în punctul r, θ au expresiile

$$V = p\frac{\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0 r^2}, \qquad E_x = 3p\frac{\sin\theta\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0 r^3}, \quad E_z = p\frac{3\cos^2\theta - 1}{4\pi\varepsilon_0 r^3}. \tag{6.8}$$

Măsurarea lui **E**, atunci cînd cîmpul electric este creat în vid, este simplă deoarece tot ceea ce trebuie să se facă este plasarea unei sarcini de probă în punctul dorit și să se determine forța ce acționează asupra ei. Într-un mediu solid însă, o asemenea măsurătoare este mai dificilă, dar nu imposibilă. Cîmpul electric într-o cavitate îngustă paralelă

Scanned with OKEN Scanner

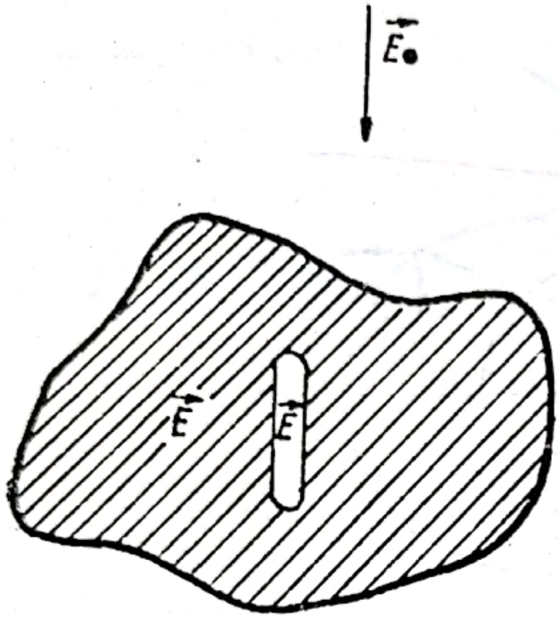


Fig. 6.5

cu cîmpul (fig. 6.5) este egal cu cîmpul electric din mediu, datorită continuității componentei paralele a cîmpului la suprafața de separație a două medii. Ca urmare, tăind o asemenea cavitate într-un solid și plasînd în ea o sarcină de probă, se poate determina experimental **E**, prin forța ce acționează asupra acesteia.

Mărimile **P**, **E**, **D**, ε, χ_e, definite anterior, sînt macroscopice și măsurabile experimental. Dar, pentru a da o teorie microscopică care să explice aceste proprietăți, este necesar să se definească o proprietate microscopică. O asemenea mărime este polarizabilitatea α definită prin relația

$$\alpha = \frac{p}{E_{loc}} \tag{6.9}$$

unde p este momentul dipolar pe care îl capătă un atom plasat într-un cîmp electric de intensitate $\mathbf{E}_{loc}$. Cîmpul local $\mathbf{E}_{loc}$ este cîmpul care acționează efectiv asupra atomului, determinînd momentul dipolar **p**; α măsoară „ușurința" cu care se deformează un atom, așa încît această mărime este analogă inversei unei constante elastice. Se poate scrie

$$\alpha = \frac{ex}{F/e} = e^2 \frac{x}{F} = e^2 \frac{1}{k} \tag{6.10}$$

unde k este constanta de elasticitate din legea lui Hooke ($F = -kx$).

Dacă un cristal nu este monoatomic, atunci trebuie să se scrie

$$\alpha_i = \frac{p_i}{E_{i\,loc}} \tag{6.11}$$

pentru a distinge diferiții atomi (i) între ei. Trebuie remarcat faptul că valoarea lui $\mathbf{E}_{loc}$ nu este necesar aceeași cu valoarea **E** a intensității măsurată în material.

Scanned with OKEN Scanner

6.2. CÎMPUL LOCAL

După cum s-a remarcat anterior, cîmpul care polarizează efectiv un atom (sau moleculă) nu este același cu cel măsurat (prin practicarea unei cavități în probă), deoarece acesta din urmă include și contribuția de la atomul polarizat, care are un efect de diminuare, adică determinînd o valoare a lui **E**, măsurată, mai mică decît $\mathbf{E}_{loc}$.

Cîmpul electric măsurabil, **E**, într-un solid se obține de obicei prin practicarea unei cavități cilindrice, cu axa paralelă cu cîmpul extern și plasînd în ea o particulă de probă. Dacă proba este un elipsoid general ce are una din axe paralelă cu cîmpul extern aplicat $\mathbf{E}_0$, atunci cîmpul măsurabil în probă este egal cu:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 - \frac{N}{\varepsilon_0}\mathbf{P} \tag{6.12}$$

unde $\mathbf{E}_0$ este cîmpul în regiunea probei înainte de introducerea probei, iar N este așa-numitul *factor de depolarizare*, a cărui valoare depinde de forma probei.

Dacă **E** este uniform și paralel cu axa principală a elipsoidului, atunci conform relației (6.12) și $\chi_e = P/\varepsilon_0 E$ rezultă

$$\frac{\mathbf{P}}{\varepsilon_0 \chi_e} = \mathbf{E}_0 - \frac{N}{\varepsilon_0}\mathbf{P}$$

sau

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon_0 \chi_e}{1 + N\chi_e}\mathbf{E}_0$$

Dacă susceptibilitatea χ_e este foarte mare în comparație cu factorul de depolarizare N, atunci din ultima relație rezultă

$$\mathbf{P} \simeq \frac{\varepsilon_0}{N}\mathbf{E}_0.$$

În acest caz limită, polarizarea **P** este determinată în principal de forma probei. Deci, dacă dorim să determinăm susceptibilitatea unei probe, trebuie evitată situația $\chi_e \gg N$.

În general vorbind, cîmpul electric din interiorul unui corp este determinat pe de o parte de cîmpul electric aplicat $\mathbf{E}_0$, definit prin cîmpul produs de sarcini fixe din afara corpului. Pe de altă parte, acest cîmp este determinat de suma cîmpurilor tuturor sarcinilor din care este

Scanned with OKEN Scanner

constituit corpul. Dacă corpul este neutru, trebuie să se considere suma cîmpurilor create de dipolii atomici [de forma (6.8)].

În multe situații de interes practic, geometria este de așa natură încît polarizarea P este uniformă în întregul corp. În aceste cazuri cîmpul electric măsurabil **E** se scrie sub forma

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1 \tag{6.13}$$

unde $\mathbf{E}_0$ este cîmpul aplicat, iar $\mathbf{E}_1$ este cîmpul produs de polarizarea uniformă a corpului.

Cîmpul $\mathbf{E}_1$ se numește cîmp de depolarizare deoarece tinde să micșoreze, în interiorul corpului, cîmpul aplicat $\mathbf{E}_0$ (fig. 6.6). Probele de formă elipsoidală, care constituie o clasă de corpuri ce include ca formă limită sferele, cilindrii și discurile (plăci subțiri), au proprietatea avantajoasă că o polarizare uniformă **P** a lor produce un cîmp de depolarizare **E**, uniform. Dacă se notează cu P_x, P_y, P_z componentele vectorului de polarizare **P**, în raport cu axele principale ale elipsoidului, atunci se poate scrie

$$E_{1x} = -\frac{N_x}{\varepsilon_0} P_x, \quad E_{1y} = -\frac{N_y}{\varepsilon_0} P_y, \quad E_{1z} = -\frac{N_z}{\varepsilon_0} P_z \tag{6.14}$$

relații care generalizează pe (6.12). Aici N_x, N_y, N_z sînt denumiți factori de depolarizare și valorile lor depind de raportul axelor principale ale elipsoidului. Toți acești factori sînt pozitivi și satisfac condiția

$$N_x + N_y + N_z = 1. \tag{6.15}$$

Dacă se consideră un elipsoid de revoluție cu axa de-a lungul axei Ox și notăm $N_x = N$, atunci valorile lui N în funcție de raportul b/a a semiaxelor mică și respectiv mare, sînt cele date în fig. 6.7. În tabelul 6.2. sînt date valori pentru N corespunzătoare la diferite forme limită ale probelor elipsoidale.

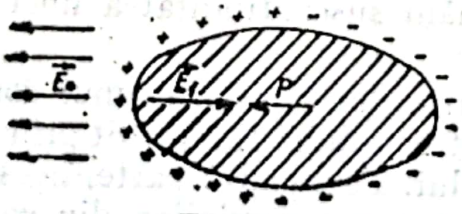


Fig. 6.6

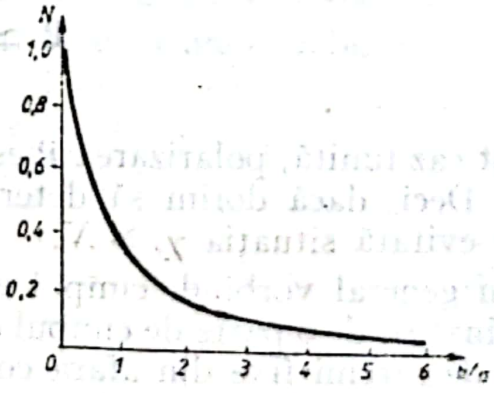


Fig. 6.7

Tabelul 6.2

Forma	Axa	N_{SI}
Sferă	oarecare	1/3
Placă subțire	normală	1
Placă subțire	în plan	0
Cilindru circular lung	longitudinală	0
Cilindru circular lung	transversală	1/2

Cîmpul $\mathbf{E}_1$ de depolarizare poate fi redus la zero în două feluri: sau lucrînd cu probe lungi și subțiri sau scurtcircuitînd electrozii depuși pe suprafețele opuse ale plăcii subțiri.

Cîmpul $\mathbf{E}$ măsurat în interiorul unei probe ne este familiar din electrostatică. Dar să vedem cum se poate determina $\mathbf{E}_{loc}$ care este cîmpul efectiv de polarizare. Considerăm un condensator plan ale cărui plăci sînt conectate la o diferență de potențial V (fig. 6.8, a). Vom presupune că plăcile sînt suficient de mari încît să putem neglija efectele de margine. Cîmpul electric între plăci este uniform și are valoarea $E_0 = V/d$, dacă între ele se află vid. Dacă între plăci se plasează un dielectric de formă arbitrară cîmpul în exteriorul probei nu mai este $\mathbf{E}_0$, ci este distorsionat și neuniform. Dacă proba este sferică (fig. 6.8), distorsionarea cîmpului se datorește faptului că proba, fiind polarizată de cîmp, acționează ca un dipol electric. Cîmpul electric din interiorul probei este însă uniform și egal cu $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 - \mathbf{NP}/\varepsilon_0$ pentru un corp de formă arbitrară, sau $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 - \mathbf{P}/3\varepsilon_0$ pentru proba sferică. În cazul

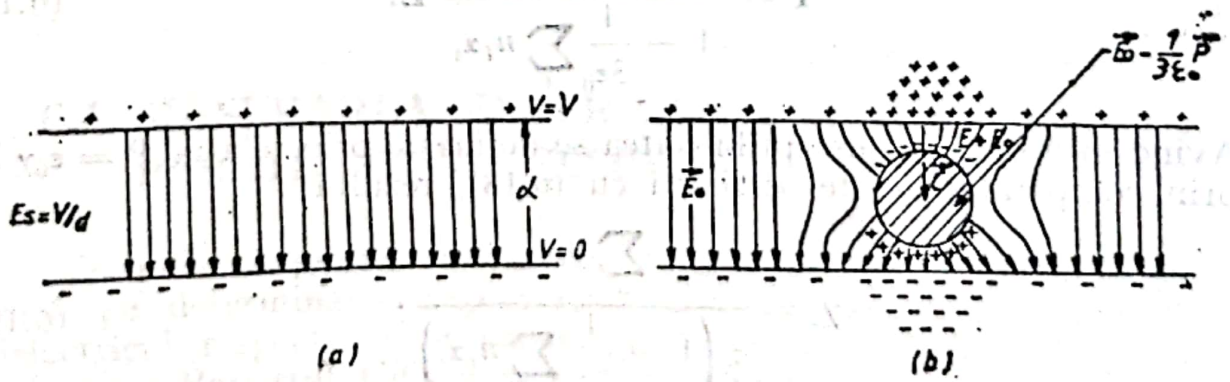


Fig. 6.8

unei probe de formă sferică, pentru cîmpul electric, măsurabil experimental în interiorul probei, rezultă expresia:

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E} + \frac{1}{3\varepsilon_0}\mathbf{P} \tag{6.16}$$

Este important de remarcat că expresia (6.16) se dovedește a fi valabilă și în cazul unei probe de formă arbitrară, nu neapărat sferică.

6.3. RELAȚIA CLAUSIUS-MOSSOTTI

Avînd determinată forma cîmpului local, $\mathbf{E}_{loc}$, se poate stabili o legătură între permitivitatea electrică ε (care este o cantitate macroscopică, măsurabilă în laborator) și polarizabilitatea α (care este o mărime microscopică, ce stă la baza evaluărilor teoretice; ulterior se va arăta cum depinde α de frecvență și temperatură).

Conform definiției, $\alpha_i = p_i/E_{i\,loc}$ și deci $\mathbf{p}_i = \alpha_i \mathbf{E}_{i\,loc}$; apoi, dacă se presupune că în probă există n_i atomi de tipul i, în unitatea de volum, atunci polarizarea $\mathbf{P}$ se scrie sub forma

$$\mathbf{P} = \sum_i n_i \mathbf{p}_i = \sum_i n_i \alpha_i \mathbf{E}_{i\,loc}$$

sau, folosind (6.16),

$$\mathbf{P} = \sum_i n_i \alpha_i \left(\mathbf{E} + \frac{1}{3\varepsilon_0}\mathbf{P}\right). \tag{6.17}$$

Din această relație se deduce

$$\mathbf{P} = \frac{\sum_i n_i \alpha_i}{1 - \frac{1}{3\varepsilon_0}\sum_i n_i \alpha_i}\,\mathbf{E}. \tag{6.18}$$

Avînd în vedere că susceptibilitatea se definește prin relația $\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}$, prin comparația acestei definiții cu (6.18), rezultă

$$\chi_e = \frac{\sum_i n_i \alpha_i}{\varepsilon_0\left(1 - \frac{1}{3\varepsilon_0}\sum_i n_i \alpha_i\right)}. \tag{6.19}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pe de altă parte, din relația (6.6) rezultă $\chi_e = \varepsilon_r - 1$ și atunci (6.19) devine

$$\varepsilon_r - 1 = \frac{\sum_i n_i \alpha_i}{\varepsilon_0 \left(1 - \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_i n_i \alpha_i\right)}. \tag{6.20}$$

Calculăm apoi, cu ajutorul relației (6.20), expresia $\varepsilon_r + 2$

$$\varepsilon_r + 2 = \frac{3\varepsilon_0}{\varepsilon_0 \left(1 - \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_i n_i \alpha_i\right)}. \tag{6.21}$$

Făcînd raportul între (6.20) și (6.21), obținem

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \sum_i n_i \alpha_i. \tag{6.22}$$

Această relație este cunoscută sub denumirea de relația Clausius-Mossotti și leagă permitivitatea relativă ε_r a probei, de polarizabilitățile α_i ale atomilor componenți. Dacă proba conține un singur tip de atomi, atunci $\alpha_i = \alpha$ și $\sum_i n_i = n_0$ reprezintă numărul de atomi din unitatea de volum a probei. În acest caz relația (6.22) se scrie sub forma

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{n_0 \alpha}{3\varepsilon_0}. \tag{6.23}$$

sau, deoarece $n_0 = \rho N_A / M$, unde ρ este densitatea probei, N_A — numărul lui Avogadro și M masa molară a substanței respective,

$$\frac{M}{\rho} \cdot \frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{N_A \alpha}{3\varepsilon_0}. \tag{6.24}$$

6.4. MĂSURAREA EXPERIMENTALĂ A PERMITIVITĂȚII ELECTRICE

Metodele obișnuite de măsurare a permitivității relative, ε_r, se bazează pe determinarea capacității C a unui condensator umplut cu dielectricul respectiv și a capacității C_0 a aceluiași condensator fără dielectric. Raportul $C/C_0 = \varepsilon_r$ este tocmai permitivitatea dielectrică.

Scanned with OKEN Scanner

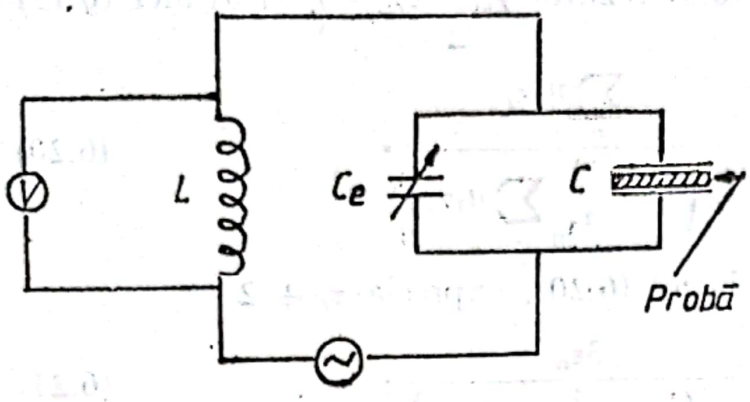


Fig. 6.9

Schema de principiu, folosită la măsurarea lui ε_r, este arătată în fig. 6.9. Ea cuprinde un circuit rezonant LC, unde C_e este un condensator variabil etalonat, iar C un condensator în care se poate introduce dielectricul dorit. Frecvența de rezonanță are valoarea

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L(C_e + C)}}. \quad (6.25)$$

Variind C_e pînă ce se realizează rezonanța, cu ajutorul relației (6.25) se determină capacitățile C_0 și C ale condensatorului fără dielectric și respectiv cu dielectric și cu aceste valori se calculează ε_r.

În domeniul frecvențelor de microunde se măsoară adesea lungimea de undă λ_{proba} a unui fascicul de microunde în probă și în vid (λ_{vid}). Atunci constanta dielectrică se determină din relația

$$\frac{\lambda_{vid}}{\lambda_{proba}} = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r}$$

unde μ_r este permeabilitatea magnetică relativă a dielectricului.

6.5. SURSE DE POLARIZABILITATE

Polarizabilitatea totală α a unui dielectric poate fi descompusă de obicei în trei părți: electronică, ionică și orientațională (datorată dipolilor electrici permanenți). Trebuie însă subliniat că în materialele eterogene există și o polarizare de interfețe, provenind din acumularea sarcinii pe interfețele structurale. Aceasta este de mic interes fundamental, dar este de considerabil interes practic, deoarece dielectricii comerciali sînt de obicei eterogeni.

Polarizabilitatea electronică apare datorită deplasării electronilor într-un atom față de nucleu, la aplicarea unui cîmp electric, adică datorită deformării învelișului electronic din jurul nucleului. Această deformare determină un moment electric dipolar al atomului. Prin urmare, orice atom dintr-un cristal trebuie să aibă o polarizabilitate electronică.

Polarizabilitatea ionică apare în cazul cristalelor ionice și se datorește deplasării ionilor pozitivi și negativi din pozițiile lor de echilibru sub acțiunea unui cîmp electric aplicat.

Scanned with OKEN Scanner

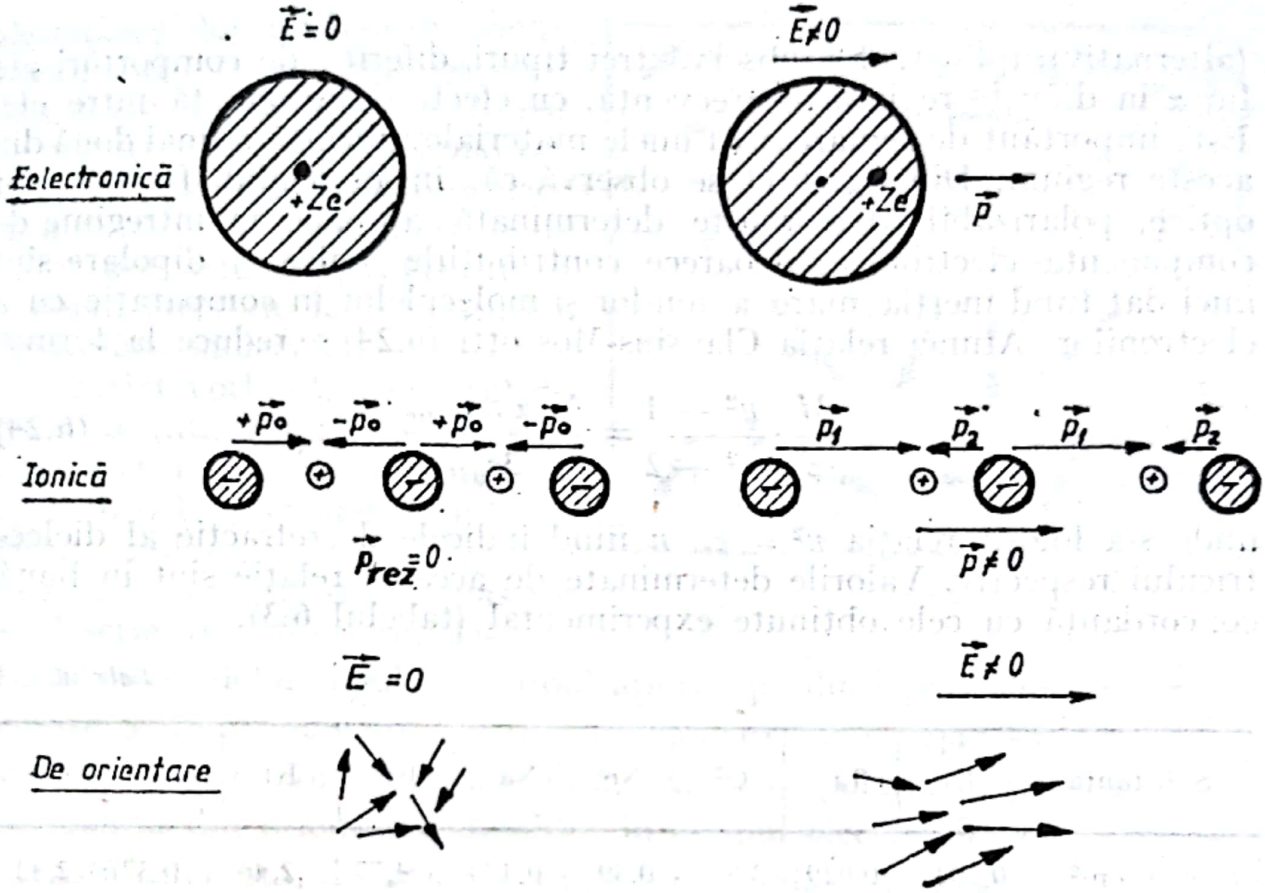


Fig. 6.10

Polarizabilitatea de orientare apare la acele substanțe care sînt formate din molecule ce posedă un moment electric dipolar permanent. În absența unui cîmp electric extern, orientarea acestor dipoli este întîmplătoare. La aplicarea unui cîmp electric substanței respective, dipolii tind să se orienteze paralel cu cîmpul dînd naștere la o polarizabilitate numită de orientare. Acest tip de polarizabilitate este cel mai important dintre cele trei tipuri amintite anterior. Cele trei tipuri de contribuții la polarizabilitate sînt arătate, prin scheme intuitive, în fig. 6.10. Cele trei contribuții la polarizabilitate sînt arătate grafic în fig. 6.11, unde este trasată dependența polarizabilității α de frecvența cîmpului electric

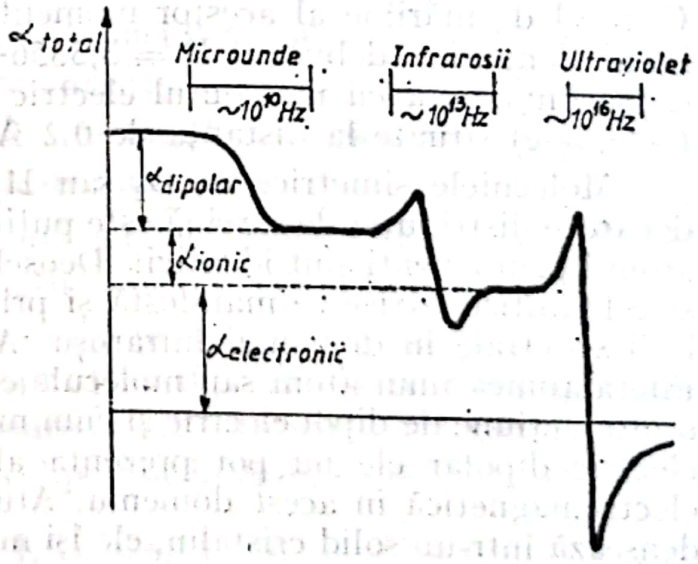


Fig. 6.11

(alternativ) aplicat. Se observă trei tipuri diferite de comportări ale lui α în diferite regiuni de frecvență, cu efecte de rezonanță între ele. Este important de remarcat că unele materiale prezintă numai două din aceste regiuni. Din fig. 6.11 se observă că, în domeniul frecvențelor optice, polarizabilitatea α este determinată aproape în întregime de componenta electronică, deoarece contribuțiile ionice și dipolare sînt mici dat fiind inerția mare a ionilor și moleculelor în comparație cu a electronilor. Atunci relația Clausius-Mossotti (6.24) se reduce la forma:

$$\frac{M}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{N_A \alpha_{electronic}}{3\varepsilon_0} \qquad (6.24)$$

unde s-a folosit relația $n^2 = \varepsilon_r$, n fiind indicele de refracție al dielectricului respectiv. Valorile determinate de această relație sînt în bună concordanță cu cele obținute experimental (tabelul 6.3).

Tabelul 6.3

Substanța	He	Li^+	O^{2-}	Ne	Na^+	Br^-	Kr	Zr^{4+}	Cs^+
$\alpha\ 10^{-40}$ F · m²	0,201	0,029	3,88	0,39	0,179	4,77	2,46	0,37	2,42

După cum s-a arătat deja, polarizarea de orientare este cea mai importantă dintre cele trei contribuții enumerate, fapt pentru care ea va fi analizată mai amănunțit în cele ce urmează. Multe molecule au momente electrice datorită unui anumit tip de asimetrie în structura lor. Drept astfel de exemple se pot enumera moleculele HCl, CO și H_2O. Ordinul de mărime al acestor momente este $3{,}33564 \cdot 10^{-30}$ C · m, valoare denumită debye: $1\ D = 3{,}33564 \cdot 10^{-30}$ C · m. Această mărime este echivalentă cu momentul electric dipolar al unei perechi de sarcini (+ e, −e) situate la distanța de 0,2 Å.

Moleculele simetrice ca O_2 sau H_2 nu pot avea moment dipolar, deoarece distribuția de sarcină este puțin probabil să fie asimetrică dacă atomii componenți sînt identici. Deosebirea dintre moleculele simetrice și cele antisimetrice se manifestă și prin aceea că primele nu prezintă linii spectrale în domeniul infraroșu. Aceasta se explică prin aceea că interacțiunea unui atom sau molecule cu radiația electromagnetică este o interacțiune de dipol electric și cum moleculele simetrice n-au moment electric dipolar ele nu pot prezenta absorbție sau emisie de radiație electromagnetică în acest domeniu. Atunci cînd moleculele polare condensează într-un solid cristalin, ele își mențin momentul electric dipolar. Sub acțiunea unui cîmp electric extern momentele dipolare permanente

Scanned with OKEN Scanner

ale moleculelor tind să se orienteze paralel cu cîmpul, ceea ce determină așa-numita polarizare de orientare. Trebuie subliniat că, simultan, apare o polarizare electronică datorită deformării atomilor de către cîmpul electric și o polarizabilitate ionică datorită deformării moleculei.

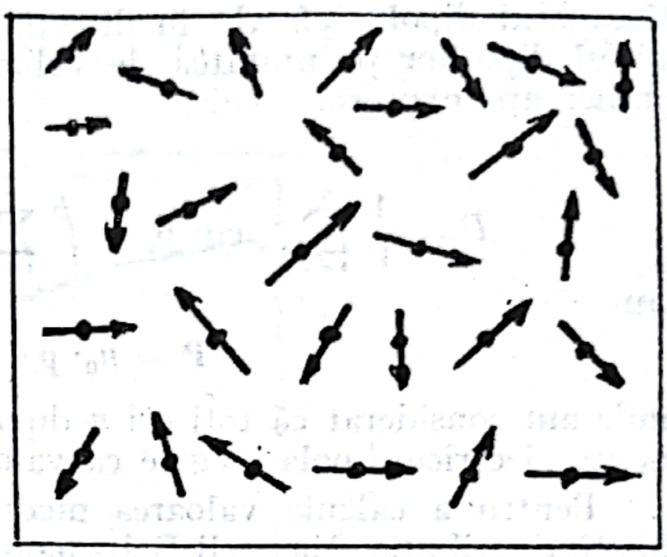


Fig. 6.12

Strict vorbind, conceptul de polarizabilitate nu este aplicabil tendinței însăși de orientare a unui dipol permanent într-un cîmp. Polarizabilitatea α este analogul unei constante elastice și descrie o deformare. Dar în cazul moleculelor dipolare cîmpul aplicat produce pur și simplu o orientare a unui moment electric dipolar existent deja. Din punct de vedere al efectelor observate însă, există o polarizabilitate aparentă ce rezultă din orientarea dipolilor în cîmpul electric. Trebuie reținută această diferență, deoarece se va vedea că polarizarea de orientare diferă mult de cea ionică sau electronică.

Fie un ansamblu de dipoli electrici permanenți plasați în nodurile unei rețele cristaline (fig. 6.12). Presupunem că distanțele între noduri ar fi atît de mari încît dipolii să nu interacționeze între ei. Atunci dipolii s-ar orienta paralel cu cîmpul, deoarece energia potențială $U = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$ este minimă cînd $\mathbf{p}$ și $\mathbf{E}$ sînt paraleli. Atunci $\mathbf{P} = n\mathbf{p}$, unde n este numărul total de dipoli, o valoare care este aceeași indiferent de mărimea cîmpului electric, chiar cînd $\mathbf{E} \to 0$. Înseamnă că constanta dielectrică $\varepsilon_r = 1 + \chi = 1 + P/\varepsilon_0 E$ ar fi nedefinită.

În realitate, dipolii moleculari nu sînt izolați, deoarece agitația termică din cristal determină oscilații, rotații sau ciocniri între ei. Aceasta determină unde fononice, care se mișcă prin cristal, se ciocnesc între ele și difuzează. Ca urmare apare o opoziție a dipolilor la orientare paralelă cu cîmpul, care este cu atît mai mare cu cît este mai mare temperatura. Înseamnă că energia potențială a dipolilor în cîmpul electric are forma:

$$U = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -pE \cos \theta. \qquad (6.26)$$

Scanned with OKEN Scanner

Momentul dipolar efectiv în direcția cîmpului este $p \cos \theta$. Dacă numărul dipolilor pe unitatea de volum este n_0, atunci polarizarea $\mathbf{P}$ a probei are expresia

$$P = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{n} p_i \cos \theta_i = \frac{p}{V} \sum_{i=1}^{n} \cos \theta_i = \frac{n}{V} p \frac{\sum_{i=1}^{n} \cos \theta_i}{n}$$

sau

$$\mathbf{P} = n_0 \cdot \mathbf{p} \langle \cos \theta \rangle \tag{6.27}$$

unde am considerat că toți cei n dipoli din proba de volum V au momente electrice dipolare egale ca valoare.

Pentru a calcula valoarea medie $\langle \cos \theta \rangle$ vom considera pentru dipoli distribuția Maxwell-Boltzmann și atunci:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int e^{-\beta U} \cos \theta \, d\Omega}{\int e^{-\beta U} \, d\Omega} \tag{6.28}$$

unde $\beta = 1/kT$ și $d\Omega = \sin \theta \, d\theta \, d\varphi$ este unghiul solid în coordonate sferice. Înlocuind (6.26) în (6.28) și integrînd după φ între 0 și 2π obținem

$$\langle \cos \theta \rangle = \operatorname{cth} u - \frac{1}{u} \equiv L(u) \tag{6.29}$$

unde $u = pE/kT$. În această relație mărimea $L(u)$ este cunoscută sub denumirea de *funcția lui Langevin*. Reprezentarea grafică a acestei funcții este dată în fig. 6.13, din care se vede că ea prezintă o saturație pentru $pE \ll kT$.

Cea mai importantă situație din punct de vedere experimental este aceea cînd $pE \ll kT$ (adică a temperaturilor înalte). Într-adevăr, momentele dipolare sînt de ordinul 10^{-30} C · m și în cîmpuri de intensitate $E = 300\,000$ V/m avem $pE \simeq 3 \cdot 10^{-25}$ J. Pe de altă parte, la temperatura camerei avem $kT \simeq 4 \cdot 10^{-21}$ J, astfel încît $u = pE/kT \simeq$ $\simeq 1/40\,000 \ll 1$. Așadar vom considera limita $u \ll 1$ în (6.29) și vom folosi dezvoltarea în serie

$$\operatorname{cth} u = \frac{1}{u} + \frac{u}{3} - \underbrace{\frac{u^3}{54} + \ldots}_{\text{termeni neglijabili}} \tag{6.30}$$

Scanned with OKEN Scanner

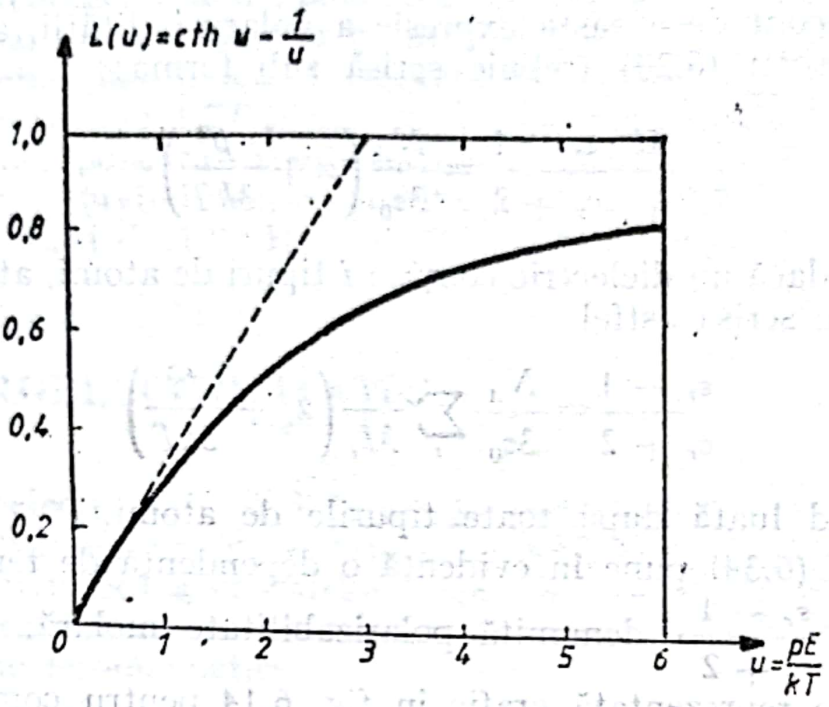


Fig. 6.13

Obținem

$$L(u) \simeq \frac{u}{3} = \frac{pE}{3kT}. \tag{6.31}$$

Atunci, polarizarea **P** datorită orientării dipolilor are expresia

$$\mathbf{P} = \frac{n_0 p^2}{3kT}\mathbf{E}.$$

Polarizabilitatea de orientare pe moleculă este

$$\alpha_{dipolar} = \frac{p^2}{3kT} \qquad \left(\text{și } \chi_e = \frac{n_0 p^2}{3kT}\right). \tag{6.32}$$

Aceasta este denumită formula Curie-Langevin pentru susceptibilitate și vom vedea că o formulă analogă apare în cazul paramagnetismului.

Polarizabilitatea totală poate fi scrisă sub forma

$$\alpha_t = \alpha + \frac{p^2}{3kT} \tag{6.33}$$

unde α este partea datorită deformărilor (electronică și ionică).

Scanned with OKEN Scanner

Dacă ținem cont de această expresie a polarizabilității, atunci relația Clausius-Mossotti (6.24) trebuie scrisă sub forma:

$$\frac{M}{\rho}\,\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}=\frac{N_A}{3\varepsilon_0}\left(\alpha+\frac{p^2}{3kT}\right). \tag{6.34}$$

Mai general, dacă un dielectric conține i tipuri de atomi, atunci formula (6.34) trebuie scrisă astfel

$$\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}=\frac{N_A}{3\varepsilon_0}\sum_i\frac{\rho_i}{M_i}\left(\alpha_i+\frac{p_i^2}{3kT}\right) \tag{6.35}$$

sumarea fiind luată după toate tipurile de atomi.

Formula (6.34) pune în evidență o dependență de temperatură a cantității $\frac{M}{\rho}\,\frac{\varepsilon_r-1}{\varepsilon_r+2}$, denumită polarizabilitate molară. Această dependență este reprezentată grafic în fig. 6.14 pentru compușii polari și nepolari ai metanului [$CH_{4-x}Cl_x(x=0,1,2,3)$].

Se vede că compușii CH_4 și CCl_4 nu prezintă o variație a polarizabilității molare cu temperatura. Aceasta se explică prin aceea că aceștia sînt compuși nepolari (a căror molecule nu prezintă un moment dipolar permanent) și ca urmare nu au o polarizare orientațională care să determine dependența de T. În schimb compușii $CHCl_3$, CH_2Cl_2, CH_3Cl, care sînt polari, prezintă o dependență liniară a polarizabilității molare de $1/T$, în concordanță cu (6.34),

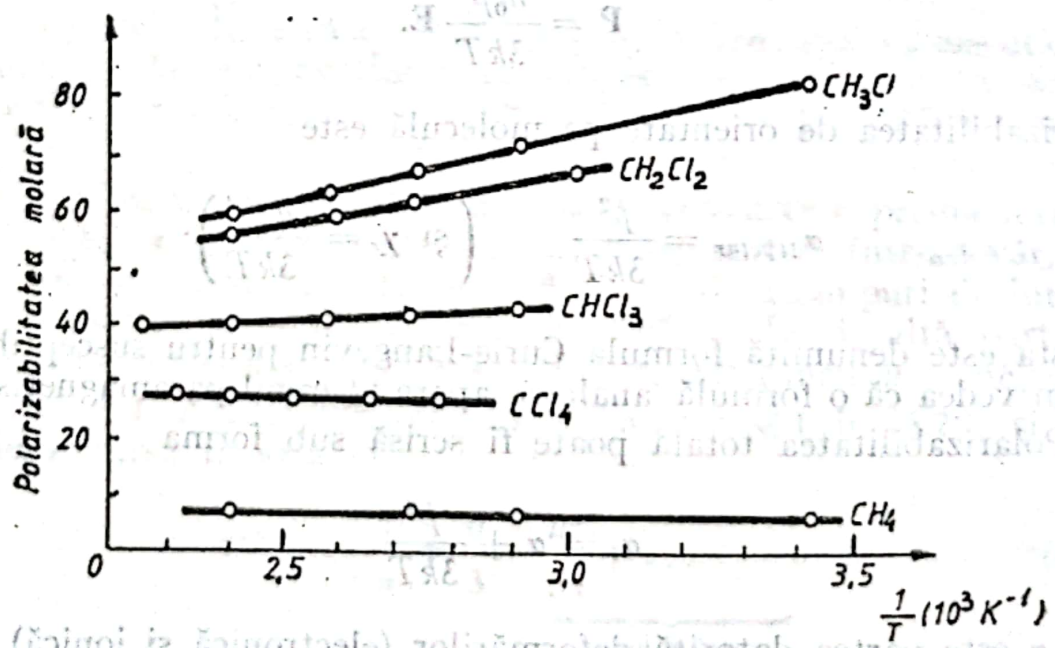


Fig. 6.14

Pe baza fenomenului de polarizare de orientare se poate explica și diferența mare între valoarea permitivității relative a apei, la temperatura camerei, în domeniul frecvențelor înalte (optice, mai mari de 10^{10} Hz), care este 1,77 și cea în domeniul frecvențelor joase care este 81. Anume, polarizarea orientațională se dovedește a fi efectivă la frecvențe joase (avînd deci o contribuție însemnată), dar neglijabilă la frecvențe mai mari de 10^{10} Hz.

6.6. FEROELECTRICITATEA

Prin feroelectricitate se înțelege proprietatea pe care o au unele cristale de a prezenta o polarizare electrică spontană. Aceasta este o proprietate intrinsecă a cristalelor respective, care sînt denumite cristale feroelectrice. Această denumire arată o asemănare dintre asemenea cristale și cele feromagnetice.

Să vedem mai întîi care sînt proprietățile caracteristice ale feroelectricilor, care corespund proprietăților feromagneților:

1) permitivitatea dielectrică relativă ε_r a feroelectricilor are valori mari de ordinul 10^4, în timp ce pentru majoritatea dielectricilor „obișnuiți" (neferoelectrici) ea este mai mică decît 10, rareori depășind valoarea 100;

2) permitivitatea dielectrică ε_r nu este o mărime constantă ci depinde de intensitatea cîmpului aplicat E;

3) funcția $\varepsilon_r = \varepsilon_r(E)$ depinde de istoria anterioară a materialului, datorită căruia fapt se observă apariția fenomenului de histerezis. Aceasta înseamnă că, dacă se reprezintă grafic polarizarea electrică P ca o funcție de intensitatea cîmpului electric E, atunci se obține o curbă de forma celei din figura 6.15, numită buclă de histerezis (analogă cu cea din cazul feromagnetismului). Prin P_s se notează

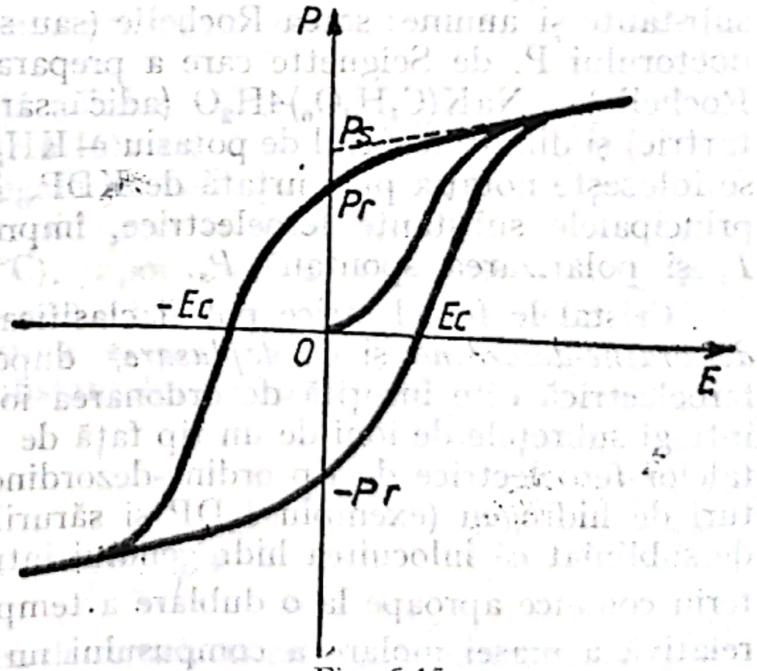


Fig. 6.15

Scanned with OKEN Scanner

polarizarea spontană la saturație, prin P_r polarizarea remanentă, iar prin E_c cîmpul coercitiv;

4) procesul de polarizare într-un cîmp crescător se produce prin mici salturi, denumite salturi Barchausen (ca și în cazul magnetizării fierului);

5) peste o anumită valoare T_c a temperaturii, numită temperatură critică sau temperatură Curie, susceptibilitatea electrică, $\chi_e = \varepsilon_r - 1$, se micșorează o dată cu creșterea temperaturii în conformitate cu legea

$$\chi_e = \frac{C}{T - T_c}, \tag{6.36}$$

unde C este denumită *constanta Curie feroelectrică*. Pentru majoritatea materialelor feroelectrice folosite în tehnică, temperatura Curie este situată în intervalul 300—400°C;

6) feroelectricitatea este o proprietate numai a substanțelor solide cristaline. Ea se observă doar la substanțele din 11 clase cristaline (din totalul de 32) și anume la așa-numitele clase polare sau piroelectrice. Spre deosebire de acestea, pentru substanțele feromagnetice este caracteristică doar rețeaua cristalină cubică;

7) în majoritatea cazurilor, materialele feroelectrice prezintă fenomenul de electrostricțiune, adică se deformează atunci cînd sînt supuse unui cîmp electric de polarizare (în analogie cu magnetostricțiunea).

Inițial, proprietatea de feroelectricitate a fost observată la două substanțe și anume: sarea Rochelle (sau sarea Seignette, după numele doctorului P. de Seignette care a preparat acest compus în orașul La Rochelle) — $NaK(C_4H_4O_6)4H_2O$ (adică sarea sodică potasică a acidului tartric) și dihidrofosfatul de potasiu — KH_2PO_4, pentru care în literatură se folosește notația prescurtată de KDP. În tabelul 6.4 sînt enumerate principalele substanțe feroelectrice, împreună cu temperatura critică T_c și polarizarea spontană P_s.

Cristalele feroelectrice pot fi clasificate în două grupe principale: *de ordine-dezordine* și de *deplasare*, după cum tranziția la starea feroelectrică este însoțită de ordonarea ionilor sau de deplasarea unei întregi subrețele de ioni de un tip față de cealaltă subrețea. Clasa cristalelor feroelectrice de tip ordine-dezordine cuprinde cristalele cu legături de hidrogen (exemplu KDP și sărurile izomorfe). Este interesant de subliniat că înlocuirea hidrogenului într-un astfel de cristal cu deuteriu conduce aproape la o dublare a temperaturii critice, deși variația relativă a masei molare a compusului nu depășește 2%. Exemple de valori pentru T_c sînt date în tabelul 6.4.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6.4

Substanța		T_c(K)	Γ_s(C/m²)
Grupul KDP	KH_2PO_4	123	0,0534
	KD_2PO_4	213	0,0450
	RbH_2PO_4	147	0,0560
	RbH_2AsO_4	111	—
	KH_2AsO_4	96	0,0500
	$KDAsO_4$	143	—
	CsH_2AsO_4	212	—
Grupul TGS			
Sulfat de triglicină		322	0,0240
Selenat de triglicină		295	0,0320
Pervoskiți	$BaTiO_3$	392	0,2600
	$SrTiO_3$	32	0,0300
	WO_3	223	—
	$KNbO_3$	712	0,3000
	$PbTiO$	763	5,0000

Clasa cristalelor feroelectrice de deplasare cuprinde cristale ionice cu structuri cristaline de tipul pervoskit și ilmenit. Din această clasă fac parte titanații, niobații, tantalații, zirconații, halogenurile calcogenide. Un rol deosebit de important, atît din punctul de vedere al teoriei moleculare cît și pentru aplicațiile în tehnică, îl joacă dependența de temperatură a permitivității electrice relative ε_r. Întrucît ε_r depinde și de E, valoarea lui E trebuie menținută constantă cînd studiem dependența $\varepsilon_r = \varepsilon_r(T)$.

Cea mai simplă dependență a lui ε de temperatură se observă la dihidrofosfatul de potasiu (fig. 6.16). La temperaturi foarte joase valoarea lui ε_r este aproximativ egală cu 1000; o dată cu creșterea temperaturii valoarea lui ε_r crește rapid pînă la 60 000 (pentru $T = T_c = 123$ K sau $t = t_c = -151°C$), apoi trece printr-un maxim foarte ascuțit ($T = T_c$), după care scade pînă la valoarea 25 la temperatura camerei ($T = 300$ k). Valoarea $\varepsilon_r = 25$ este caracteristică stării neferoelectrice și în general substanțelor neferoelectrice. Peste temperatura Curie T_c este satisfăcută legea Curie-Weiss

$$\chi_e = \frac{C}{T - T_c}, \tag{6.37}$$

unde $C = 2800$ K. Proprietatea de feroelectricitate apare la temperaturi mai joase de punctul Curie, adică într-un domeniu de temperaturi de

Scanned with OKEN Scanner

mică importanţă din punct de vedere tehnologic. Curba din figura 6.16 este trasată pentru dihidrofosfatul de potasiu, monocristalin, măsurătorile fiind făcute în direcţia axei feroelectrice care, desigur, este legată de direcţiile cristalografice. Peste temperatura Curie, T_c, cristalul are o simetrie tetragonală nepolară care nu determină proprietatea de feroelectricitate, iar sub T_c cristalul are o simetrie romboiedrică care determină proprietatea de feroelectricitate. Sub punctul Curie este îndeplinită, în majoritatea cazurilor, legea Curie-Weiss modificată sub forma

$$\chi_e = \frac{C}{T_c - T} \tag{6.38}$$

unde acum constanta C are altă valoare decît în (6.37).

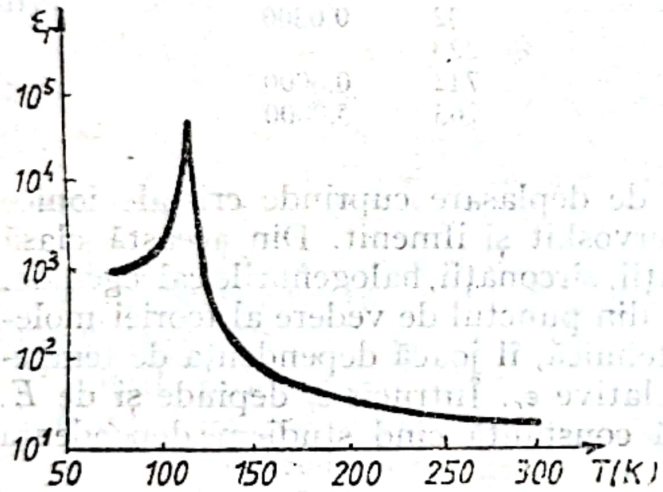


Fig. 6.16

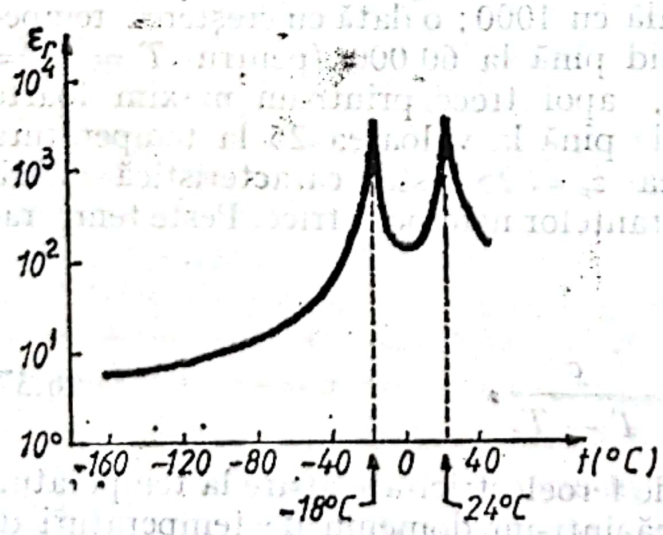


Fig. 6.17

O comportare mai complexă se observă la sarea Seignette, care prezintă două puncte Curie şi anume: $T_{c1} = 297$ K($tc_1 =$ $= 24$ °C) şi $T_{c2} = 255$ K($t_{c2} =$ -18 °C). Între aceste puncte este situat domeniul de feroelectricitate. În figura 6.17 este dată dependenţa permitivităţii relative ε_r de temperatură (măsurată în °C) pentru starea de monocristal, măsurătorile fiind făcute în direcţia axei feroelectrice. Ambele valori ale temperaturii pot fi determinate cu ajutorul maximelor foarte accentuate ale lui ε_r. În afara domeniului de feroelectricitate este adevărată legea Curie-Weiss [formulele (6.37) şi (6.38)], unde $C =$ $= 180$ K pentru $T > T_{c2}$ şi $C =$ $= 136$ K pentru $T < T_{c1}$.

Titanatul de bariu, care este o substanţă foarte importantă din punct de vedere aplicativ, prezintă trei puncte critice, în care suferă tranziţii de fază. În primul rînd, prezintă un punct Curie la temperatura 120 °C, peste care se comportă ca un neferoelectric

Scanned with OKEN Scanner

(„clasic"). Celelalte două puncte corespund la temperaturile + 5°C și −80 °C în care se produc modificări ale tipului de rețea cristalină (fig. 6.18). Salturile lui $\varepsilon_r(t)$ sînt legate de efectele de histerezis care se manifestă clar în jurul acestor puncte de tranziții. Acest lucru se poate observa clar dacă se trasează diagrama $D=D(E)$, care, pentru frecvențe joase, se poate vizualiza pe un osciloscop, putîndu-se urmări simultan și modificarea continuă a acestei diagrame cu variația temperaturii. Astfel, în fig. 6.19, a se arată curba $D(E)$ pentru o soluție solidă cristalină care conține 79% $BaTiO_3$ și 21% $SrTiO_3$; temperatura Curie este egală cu 55° C. Observăm că peste punctul Curie curba $D(E)$ degenerează într-o dreaptă (bucla de histerezis dispărînd), ceea ce înseamnă că ε are o valoare constantă pentru o temperatură dată. La temperaturi sub 55 °C se observă apariția buclei de histerezis (fig. 6.19, b și c).

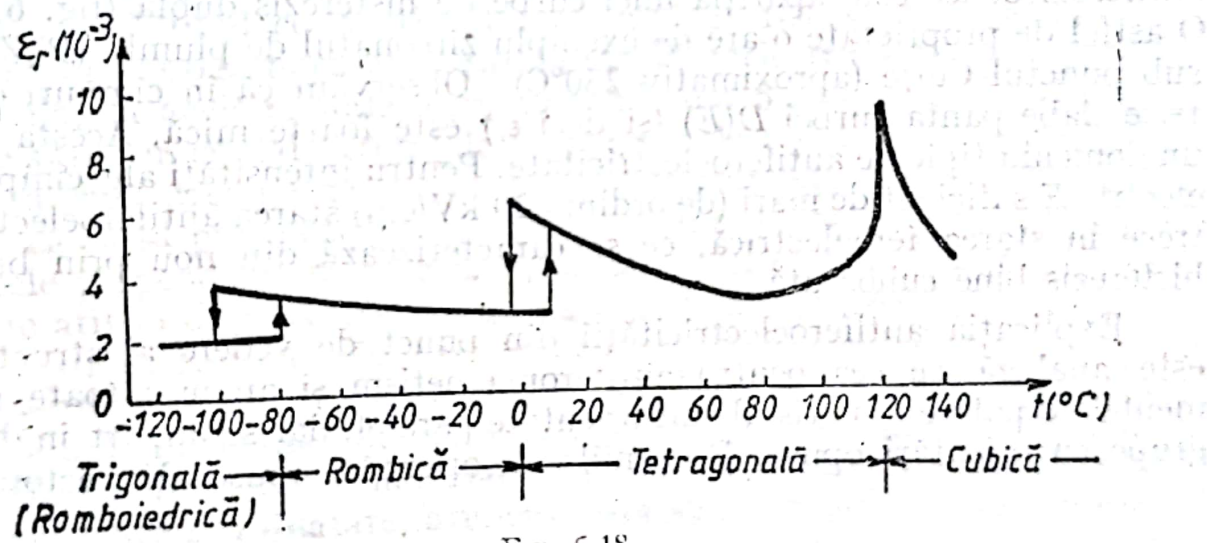


Fig. 6.18

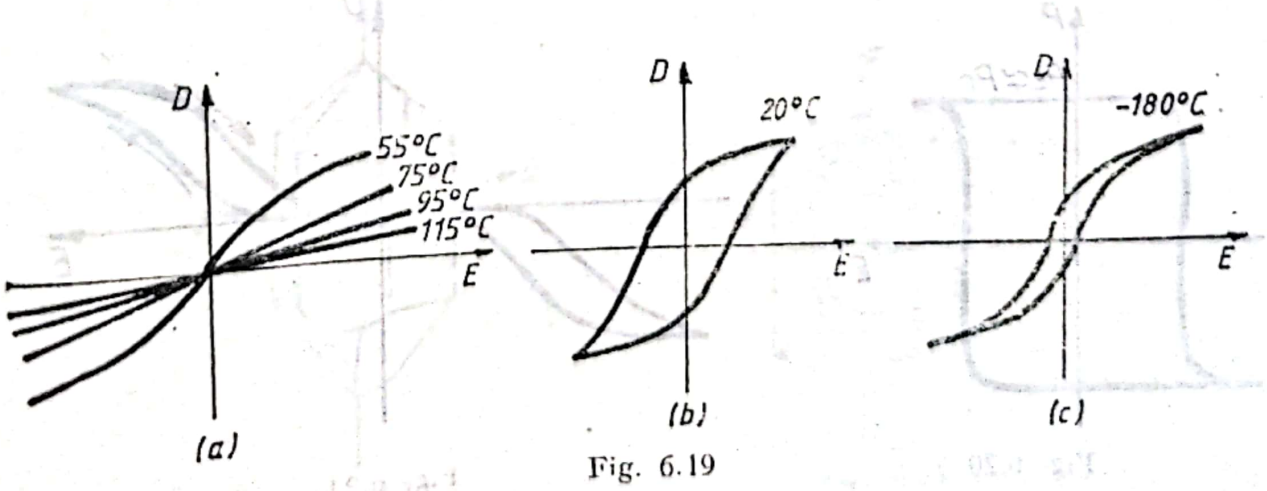


Fig. 6.19

Domeniile în substanţele feroelectrice se pot observa direct, dat fiind că apariţia polarizării spontane este însoţită de o modificare caracteristică a indicelui de refracţie optic. Dacă asupra unei probe acţionează un cîmp extern E, se produce o deplasare a pereţilor, ceea ce determină o creştere a domeniilor favorabil orientate în dauna celor nefavorabile orientate. Această deplasare a pereţilor are forma unor intrînduri (vîrfuri) ascuţite. La creşterea cîmpului extern se observă cum aceste vîrfuri se „înfig" tot mai mult în domeniile nefavorabil orientate. Forma buclei de histerezis depinde de starea cristalină a probei: monocristalină sau policristalină. În primul caz se obţine practic o curbă dreptunghiulară (fig. 6.20).

În încheiere se va descrie, pe scurt, un alt fenomen, denumit *antiferoelectricitate*, care arată, încă o dată, analogia între proprietăţile dielectrice şi cele magnetice ale substanţelor. Caracteristic pentru substanţele antiferoelectrice este apariţia unei curbe de histerezis dublă (fig. 6.21). O astfel de proprietate o are de exemplu zirconatul de plumb ($PbZrO_3$) sub punctul Curie (aproximativ 230°C). Observăm că în cîmpuri electrice slabe panta curbei $D(E)$ (şi deci ε_r) este foarte mică. Acesta este un domeniu tipic de antiferoelectricitate. Pentru intensităţi ale cîmpului electric E suficient de mari (de ordinul 20 kV/cm) starea antiferoelectrică trece în starea feroelectrică, ce se caracterizează din nou prin bucla histerezis bine cunoscută.

Explicaţia antiferoelectricităţii din punct de vedere al structurii este analogă cu cea pentru antiferomagnetism şi anume: toate momentele dipolare din cristal sînt orientate paralel, dar se împart în două grupe cu orientări opuse. Domeniile cu orientări opuse ale vectorului

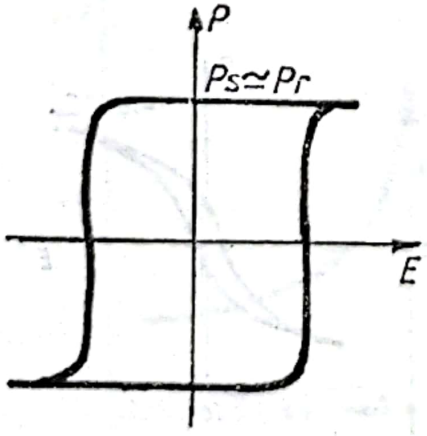


Fig. 6.20

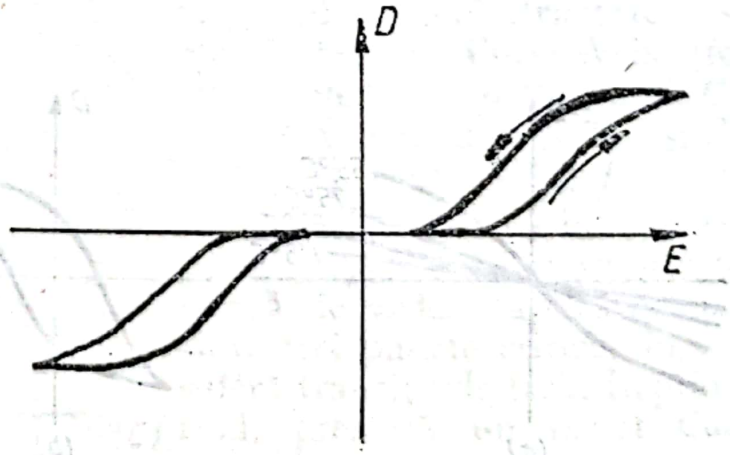


Fig. 6.21

Scanned with OKEN Scanner

polarizare sînt dispuse alternativ în cristal, așa încît polarizarea totală este egală cu zero. Sub acțiunea unor cîmpuri foarte puternice vectorii polarizare ai acestor domenii se orientează în aceeași direcție. Aceste lucruri sînt confirmate experimental prin analiza rontgeno- și neutrono-structurală.

6.7. PIEZOELECTRICITATEA

În anumite cristale, cum ar fi cuarțul, turmalina etc., apare o polarizare electrică atunci cînd acestea sînt supuse unor forțe de comprimare sau dilatare. O demonstrație indirectă a existenței unei polarizări constituie apariția unei sarcini induse pe doi electrozi metalici aplicați convenabil pe cristal. De fapt aceste sarcini nu se păstrează pe electrozi oricît de mult, chiar dacă acțiunea mecanică se menține, deoarece dată fiind conductibilitatea finită a cristalului, cu scurgerea timpului are loc o compensare a sarcinilor. Piezoelectricitatea se observă, de regulă, la acele cristale, care au minimum o axă polară. În figura 6.22 se arată un cristal natural de cuarț cu axele x și y, iar în figura 6.23 se arată cum trebuie tăiată o lamelă dreptunghiulară sau circulară pentru ca ea să prezinte piezoelectric la acțiuni mecanice pe fețele sale. Pe fețele perpendiculare pe axa x, se depun electrozii. Forțele pot fi aplicate atît în direcția axei x cît și a axei y. În ambele cazuri pe electrozi apar sarcini electrice de semne contrare. În primul caz efectul piezoelectric se numește longitudinal, iar în al doilea caz transversal.

Rolul fundamental în apariția fenomenului de piezoelectricitate îl joacă structura cristalină. Dacă asupra cristalului acționează forțe de comprimare sau dilatare, atunci acesta suferă o anumită deformare.

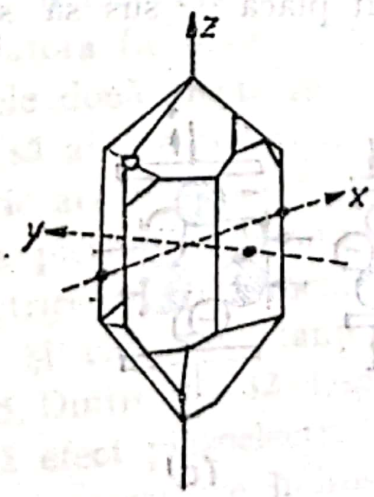


Fig. 6.22

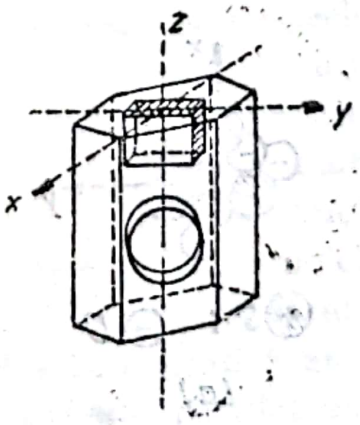


Fig. 6.23

Scanned with OKEN Scanner

Dacă nu există o axă polară, atunci toți ionii care formează cristalul se deplasează identic și nu apare o polarizare. Totuși, în cristalele care prezintă o axă polară (și deci moleculele nu au axă polară) sub acțiunea forțelor externe ionii se deplasează unii în raport cu ceilalți cu cantități neegale, ceea ce determină apariția unei polarizări, denumită polarizare de rețea. În figura 6.24 se arată apariția polarizării în cazul unui cristal de cuarț. În figura 6.24, a se arată celula elementară a curțului, compusă din trei molecule SiO_2, în starea netensionată. Sub acțiunea unei forțe orientată în direcția axei x, se produce o comprimare a grupului de ioni (fig. 6.24, b) astfel încît acesta trebuie să se „lățească" într-o anumită măsură. Ca urmare, apare o polarizare **P** orientată în jos, deoarece centrul sarcinilor pozitive a ionilor de Si se plasează, în urma comprimării, mai jos față de centrul de greutate al ionilor negativi de O. În acest fel pe electrodul de sus se induce o sarcină pozitivă, iar pe cel de jos o sarcină negativă egală ca mărime cu cea pozitivă. O astfel de dispunere corespunde efectului longitudinal. În figura 6.24, c se arată efectul transversal cînd forța de comprimare acționează în direcția x. Se observă că polarizarea probei este în acest caz de sens contrar celei anterioare din fig. 6.24, b. Dacă în locul forței de comprimare se aplică o forță de dilatare atunci sensul polarizării **P** (și deci a sarcinilor induse) se inversează. Dacă se acționează cu forțe după cea de-a treia direcție, perpendiculară pe planul figurii 6.24, nu se produce nici-o polarizare.

Din modelul considerat rezultă că trebuie să existe și un fenomen piezoelectric invers. Într-adevăr, dacă la plăcile condensatorului, între care se află materialul piezoelectric, se aplică o tensiune atunci dielectricul se polarizează (datorită deplasării ionilor), ceea ce conduce la modificarea dimensiunilor sale. Dacă, de exemplu, în cazul din fig. 6.24, b se află un cîmp electric încît placa de sus să se încarce

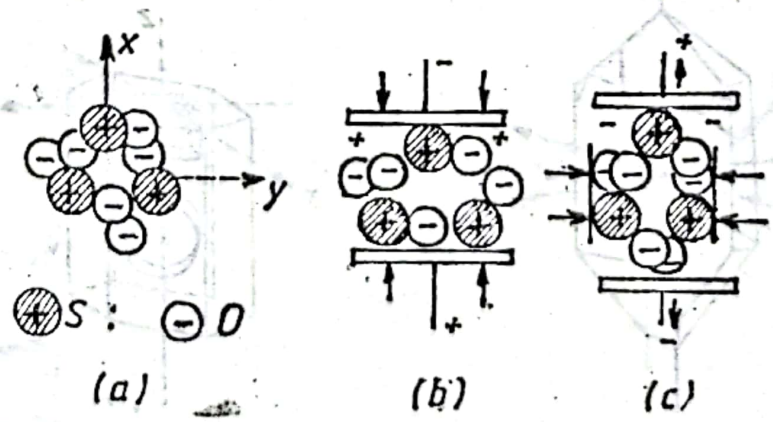


Fig. 6.24

Scanned with OKEN Scanner

pozitiv și cea de jos negativ, atunci apare din nou o polarizare îndreptată în jos așa încît grupul de ioni se află în stare comprimată, ca și cum ar acționa pe direcția x. De fapt, sub acțiunea unui cîmp astfel orientat, ionii Si se deplasează în jos, iar ionii O din contră — în sus. În acest fel se produce o comprimare a materialului în direcția x și o alungire în direcția y. La schimbarea polarității cîmpului aplicat, fenomenul se produce în sens invers (ca în fig. 6.24, c).

Efectul piezoelectric invers nu trebuie confundat cu efectul de electrostricțiune, care are un analog în feromagnetism (magnetostricțiunea). Electrostricțiunea, spre deosebire de efectul piezoelectric invers, este o proprietate a tuturor cristalelor. Ea constă în schimbarea lungimii probei sub acțiunea cîmpului electric, schimbare care nu depinde de direcția cîmpului aplicat și este proporțională cu pătratul intensității cîmpului. În cazul fenomenului piezoelectric invers deformarea își schimbă sensul o dată cu schimbarea sensului cîmpului aplicat.

6.8. PIROELECTRICITATEA

Unele cristale piezoelectrice pot să se polarizeze fără a exercita asupra lor un efort mecanic, numai datorită schimbării temperaturii. Polarizarea astfel produsă se pune în evidență prin sarcina ce se acumulează pe electrozi. Acest fenomen se numește *piroelectricitate*.

Substanța tipică și cel mai mult studiată este turmalina. Și în cazul piroelectricității sarcinile de semne contrare, care apar pe cei doi electrozi datorită variației temperaturii, se compensează în timp, cu atît mai repede cu cît conductibilitatea materialului este mai mare. Mecanismul piroelectricității este analog efectului piezoelectric. Ambele efecte se datoresc deformației rețelei cristaline (rețelei ionice), dar aceasta se poate datora fie unor forțe mecanice, fie dilatării termice. Deosebirea între cele două efecte constă doar în aceea că cristalele piroelectrice trebuie să aibă o polarizare constantă, în timp ce pentru efectul piezoelectric această condiție nu este necesară. Rezultă deci că nu toate cistalele piezoelectrice sînt piroelectrice; cu alte cuvinte, substanțele piroelectrice sînt o subclasă a celor piezoelectrice. Dacă adăugăm la acestea și clasa substanțelor feroelectrice obținem clasificarea din fig. 6.25. Dintre cele 32 clase de cristale cunoscute în natură doar 20 clase prezintă efect piezoelectric. O analiză cristalografică amănunțită arată că prin comprimare hidrostatică (din toate părțile) apare efect pie-

Scanned with OKEN Scanner

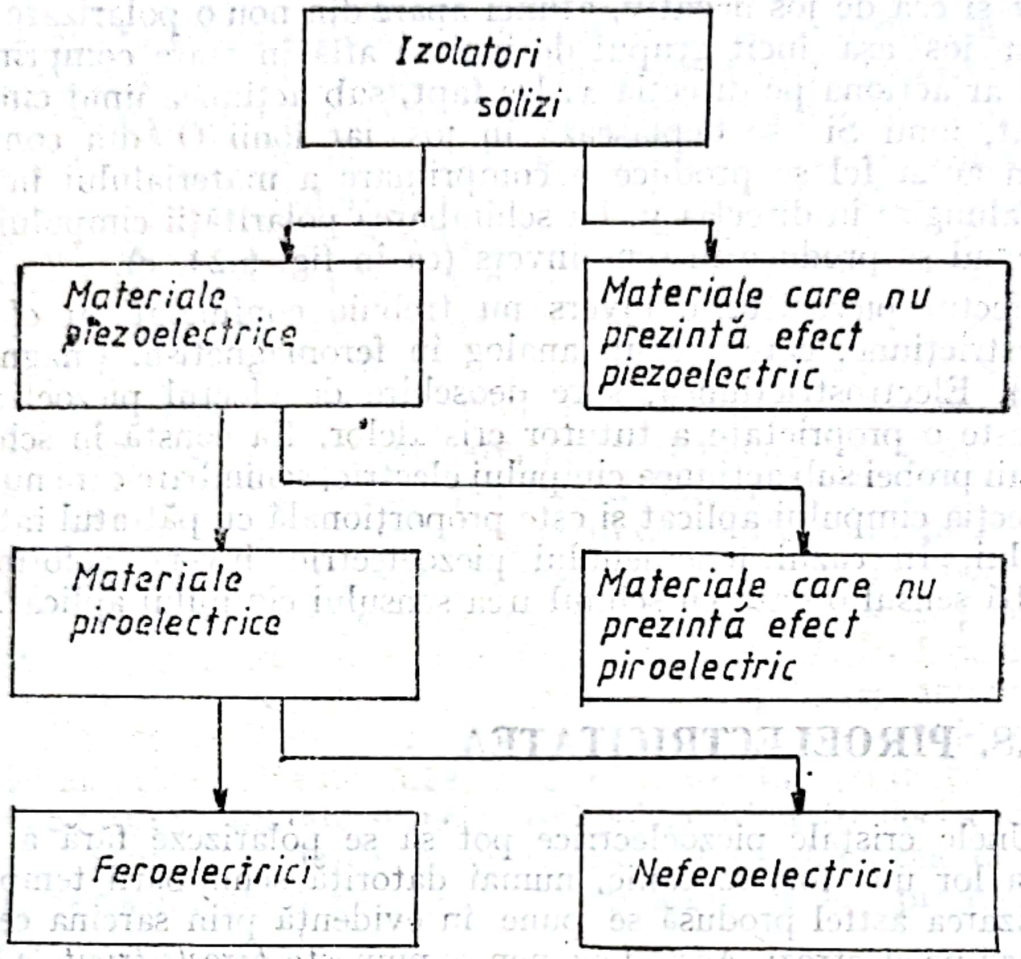


Fig. 6.25

zoelectric numai în cazul cînd cristalul este şi piroelectric. Prin urmare între cele două efecte există o strînsă legătură, care dispare dacă se produce o schimbare a structurii cristalului prin comprimare hidrostatică sau prin variaţia temperaturii.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 7

Teoria zonelor energetice

În analiza diferitelor proprietăți ale corpurilor solide, prezentată în capitolele anterioare, s-au neglijat interacțiunile dintre atomii din nodurile rețelei cristaline. În realitate, aproape în orice corp solid cristalin, indiferent dacă acesta este un metal sau nu, atomii sînt dispuși suficient de aproape unul de altul, încît electronii lor de valență formează un sistem comun pentru întregul cristal. Pentru un astfel de sistem de electroni trebuie să se aplice principiul lui Pauli. Aplicînd legile mecanicii cuantice, se constată că în locul fiecărui nivel energetic, care la atomul izolat are o valoare bine definită, la un cristal, luat ca întreg, apar zone energetice.

Prezența zonelor energetice, a intervalelor ce pot apare între ele, precum și gradul de populare de către electroni a acestor zone, permite să se explice proprietățile electrice ale corpurilor solide, precum și alte caracteristici ale acestora. În cele ce urmează se vor prezenta unele din aceste proprietăți.

7.1. ZONE DE ENERGIE

Electronii într-un metal trebuie considerați ca mișcîndu-se într-un potențial periodic determinat de ionii din nodurile rețelei cristaline. De exemplu, pentru o rețea unidimensională, acest potențial are forma din fig. 7.1. Electronii cu energia M_1 nu se pot mișca liber prin cristal,

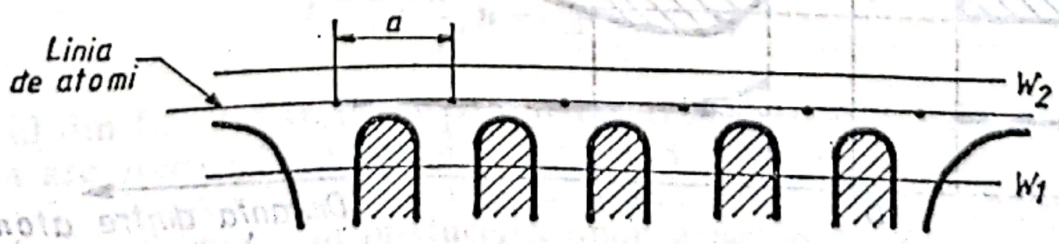


Fig. 7.1

Scanned with OKEN Scanner

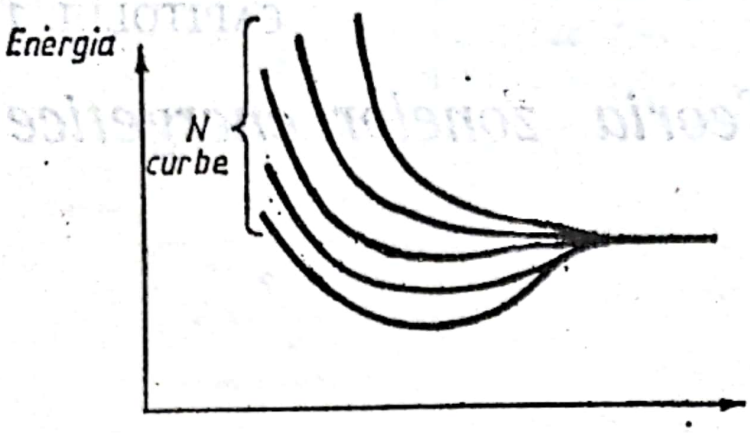


Fig. 7.2

grosimea barierei fiind mare între doi ioni. O asemenea energie o prezintă electronii de pe păturile interioare ale atomilor. Electronii cu energii W_2 nu sînt legați de vreun atom, putîndu-se mișca aproape liberi prin rețea. Existența acestor electroni cvasiliberi este responsabilă de majoritatea proprietăților rețelei (conductibilitate electrică sau termică etc.). Conform mecanicii cuantice, fiecare nivel energetic al unui atom izolat dă naștere la N nivele energetice dispuse foarte aproape între ele, dacă rețeaua cristalină conține N atomi. Distanța și poziția nivelelor energetice depind de distanța dintre atomi (fig. 7.2). Dacă N este foarte mare, diferitele nivele sînt situate foarte aproape între ele, așa încît ele formează o zonă continuă de energie.

Conform principiului lui Pauli, pe fiecare nivel se pot afla doi electroni, așa încît într-o zonă se pot afla maxim $2N$ electroni, adică doi electroni pe ion. Fiecărui nivel energetic al atomului izolat îi corespunde o zonă energetică. Dacă se reprezintă grafic energiile posibile ale electronilor în funcție de distanța dintre atomi, se obține graficul din fig. 7.3. Se observă că nivelele energetice superioare încep să se desfacă în zone de energie la distanțe interatomice, a, mai mari decît cele inferioare.

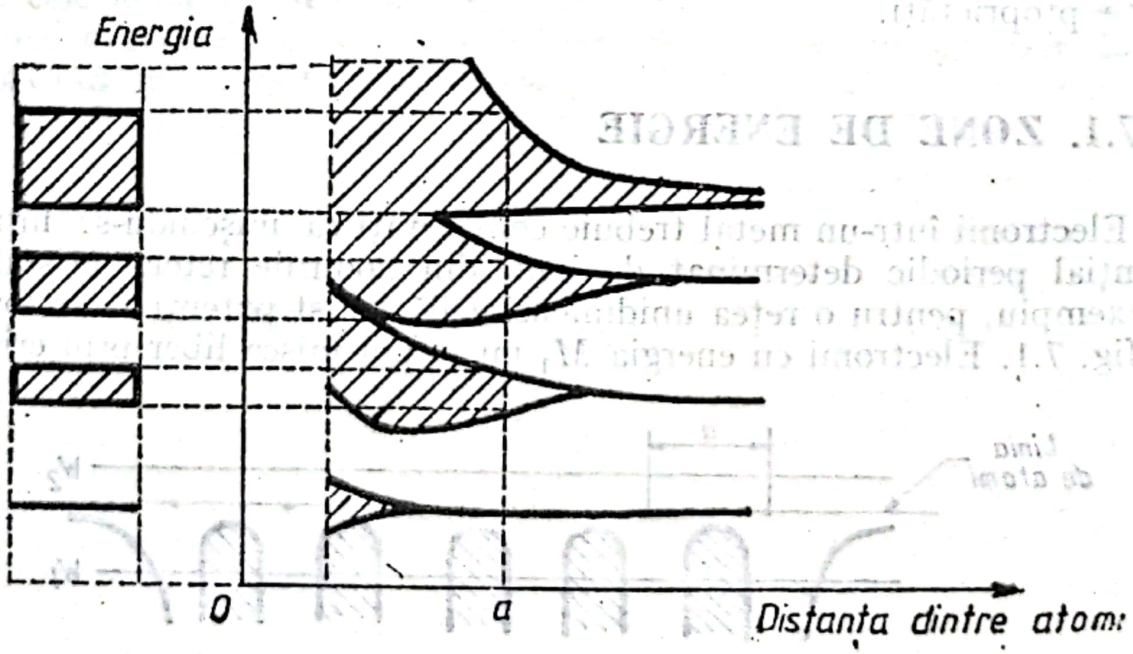


Fig. 7.3

Zonele corespunzătoare nivelelor inferioare ale atomilor sînt complet ocupate, în conformitate cu principiul lui Pauli. Electronii din aceste zone sînt legați de atomii respectivi, încît zonele energetice respective nu prezintă importanță în legătură cu proprietățile solidului. Totuși zona corespunzătoare nivelului atomic cel mai de sus, ocupată de electroni de valență, prezintă o deosebită importanță. Dacă această zonă nu este complet ocupată (cu $2N$ electroni) ea este denumită *zonă de conducție*. Dacă această zonă este complet ocupată, ea este denumită *zonă de valență* și zona neocupată imediat superioară se numește *zonă de conducție*.

7.2. MIȘCAREA ELECTRONILOR ÎNTR-O STRUCTURĂ PERIODICĂ

Considerînd o rețea periodică de ioni în care se mișcă un electron, funcția de undă pentru stările staționare nu mai poate fi luată de forma $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ (care înseamnă) $|\psi(r)|^2 = 1$), ci astfel încît să dea o densitate de probabilitate variabilă periodic, în rețea cu perioada a (constanta rețelei)

$$\psi(\mathbf{r}(= u(\mathbf{r})\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}},$$

aici $u(\mathbf{r})$ este o funcție modulatoare a amplitudinii funcției de undă. Pentru o rețea liniară, de constantă a, expresia anterioară se scrie sub forma

$$\psi(x) = u(x)\, e^{ikx} \tag{7.1}$$

unde

$$u(x + a) = u(x). \tag{7.2}$$

Relațiile (7.1) și (7.2) constituie *teorema lui Bloch*.

Energia W a unui electron nu este, în acest caz, în întregime cinetică ca în modelul electronilor liberi, datorită energiei potențiale determinată de ionii rețelei. Expresia ei în funcție de k este complicată și depinde de geometria rețelei. Rezultatul important, care se obține în cadrul teoriei cuantice, este acela că energia W are discontinuități (fig. 7.4) pentru valorile lui k date de relația:

$$k = n\frac{\pi}{a}, n = \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{7.3}$$

Graficul din fig. 7.4 arată că pentru valori ale lui k, nevecine cu $n\pi/a$ energia are aceeași formă ca și pentru electronii liberi. Așadar rețeaua afectează mișcarea electronilor numai cînd k are valori apropiate de $n\pi/a$ și efectul constă în producerea unor zone de energie permise, se-

Scanned with OKEN Scanner

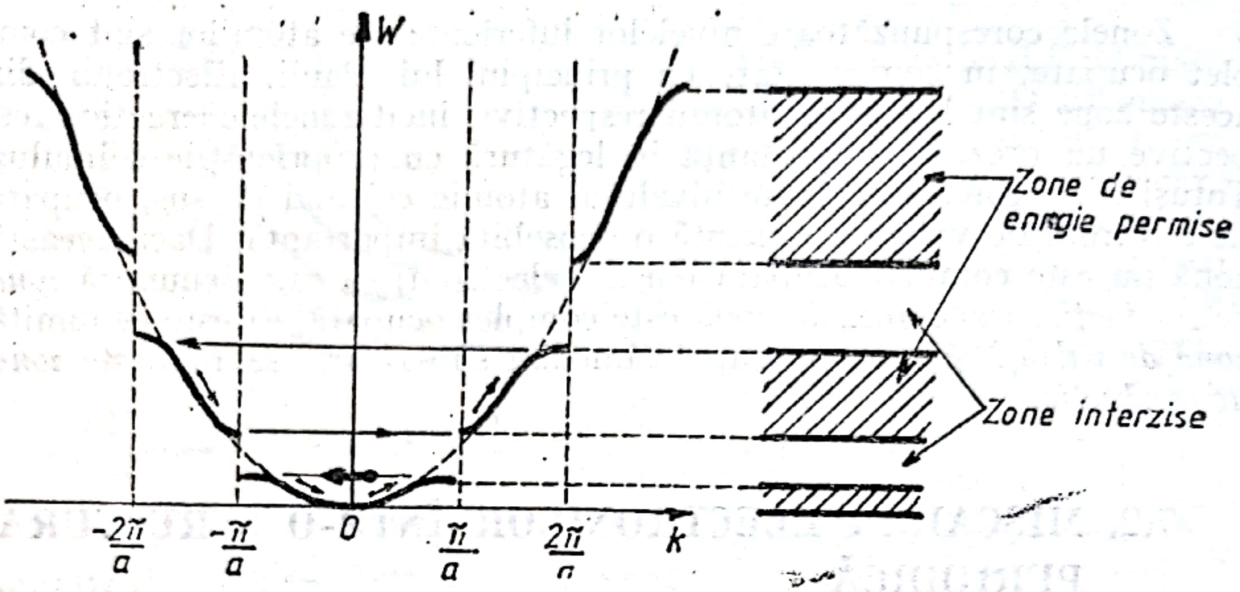


Fig. 7.4

parate prin zone interzise (fig. 7.4). Valorile lui k egale cu $n\pi/a$, pentru care apar discontinuități, corespund la situația cînd rețeaua liniară reflectă electronul în direcție opusă. Într-adevăr din condiția Bragg, $2a \sin \theta = n\lambda$, se obține pentru $\theta = \pi/2$

$$2a = n\lambda,$$

adică

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = n\frac{\pi}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{7.4}$$

Domeniul de valori între $-\pi/a$ și $+\pi/a$ se numește *prima zonă Brillouin*. Valorile lui k cuprinse între $-2\pi/a$ și $-\pi/a$ și între $+\pi/a$ și $+2\pi/a$ corespund la zona a doua Brillouin etc.

Viteza unui electron, cu energia W și numărul de undă k, se exprimă prin relația

$$v = \frac{1}{\hbar}\frac{dW}{dk}. \tag{7.5}$$

Această relație reprezintă viteza de grup a pachetului de unde asociat electronului. Dacă asupra electronului acționează o forță externă, produsă de exemplu de un cîmp electric extern, atunci

$$\mathbf{F} = \hbar\frac{d\mathbf{k}}{dt}. \tag{7.6}$$

Produsul $\hbar\mathbf{k}$ se numește impuls de rețea al electronului. Determinările teoretice și experimentale arată că viteza și accelerația electronilor au reprezentările grafice de forma din fig. 7.5 și respectiv 7.6.

Scanned with OKEN Scanner

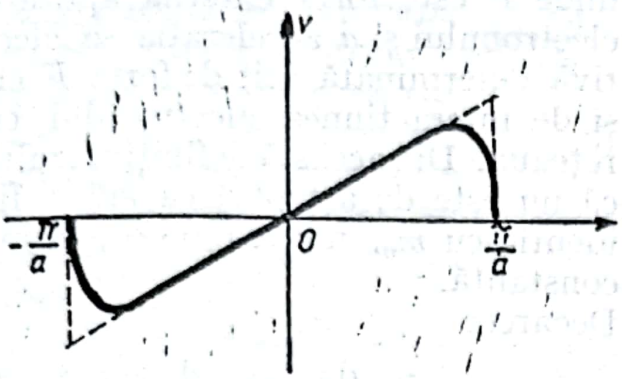


Fig. 7.5

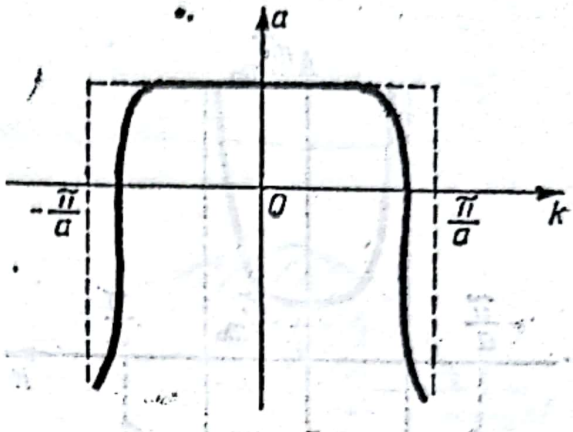


Fig. 7.6

Considerăm un electron în prima zonă Brillouin și presupunem de exemplu că electronul are inițial numărul de undă $k = 0$ (adică viteza zero). Cînd se aplică forța exterioară **F**, crește numărul de undă k și conform fig. 7.5, **v** crește. Dar cînd k se apropie de valoarea π/a, viteza cepe să descrească, lucru datorat interacțiunii electronului cu rețeaua. Cînd $k = \pi/a$ viteza devine zero, dar pachetul asociat electronului suferă o reflexie Bragg în rețea; atunci k devine $-\pi/a$ și propagarea are loc în direcție opusă. Evident viteza devine acum negativă. Dacă forța aplicată rămîne aceeași, din (7.6) rezultă că numărul de undă continuă să varieze în aceeași direcție, dar fiind negativ descreşte în valoare absolută. Viteza, conform figurii 7.5, crește întîi într-o direcție opusă forței externe, dar curînd mărimea sa începe să descrească, deoarece forța este opusă vitezei. Aceasta înseamnă că electronul are o mișcare uniformă încetinită, pînă ce viteza sa devine zero (cînd $k = 0$); apoi ciclul se repetă. Această discuție se extinde și la zona a doua Brillouin etc. Dacă aceste rezultate se urmăresc pe o diagramă $W - k$ atunci mișcarea electronului poate fi indicată prin mișcarea unui punct pe această diagramă, așa cum se arată în fig. 7.4.

Din analiza prezentată rezultă că o forță externă nu poate scoate un electron dintr-o zonă Brillouin. Electronul rămîne în aceeași zonă de energie exceptînd situația în care i se transmite o energie (un foton de exemplu) suficientă pentru a trece în zona superioară următoare. Există totuși o probabilitate diferită de zero, la $k = \pm n\pi/a$, pentru ca prin efect tunel, electronul să-și facă o „punte" pînă la zona următoare, fără energie exterioară. Acest rezultat este cunoscut sub denumirea de *efect Zener*.

S-a găsit că este convenabil să se definească masa efectivă m^* a electronului, conform relației

$$m^* = \frac{F}{a} \tag{7.7}$$

Scanned with OKEN Scanner

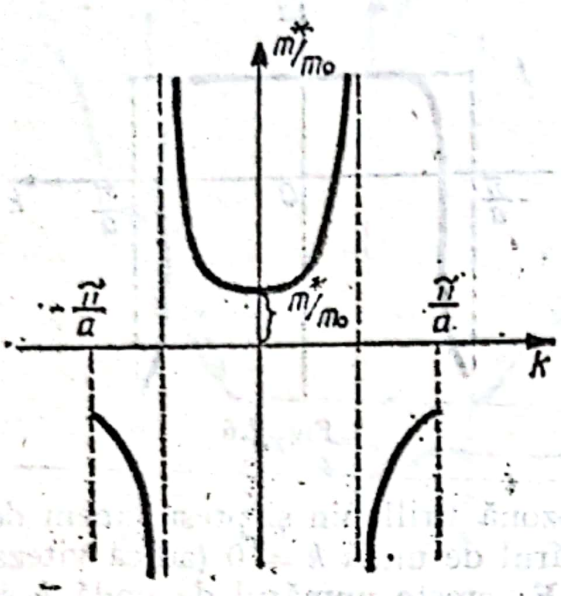


Fig 7.7

unde F este forța externă aplicată electronului și a accelerația sa efectivă determinată atît de forța F cît și de interacțiunea electronului cu rețeaua. Din această definiție rezultă că nu este de așteptat ca m^* să fie identic cu m_0, nici să fie o mărime constantă.

Deoarece

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dk}\frac{dk}{dt}$$

rezultă

$$\frac{F}{m^*} = \frac{1}{\hbar}\frac{d^2W}{d^2k}\frac{F}{\hbar}$$

adică

$$m^* = \hbar^2 \Big/ \frac{d^2W}{dk^2}. \tag{7.8}$$

Cînd electronul este liber, energia sa este $W = h^2k^2/2m_0$ și atunci din (7.8) rezultă $m^* = m_0$. Evident m^* este o funcție de parametrii rețelei și de impulsul de rețea al electronului, $\hbar\mathbf{k}$. Din fig. 7.4 se observă că m^* are o mărime pozitivă la baza unei zone de energie și negativă la partea de sus a zonei. Valoarea sa devine foarte mare, de fapt infinită în punctul de inflexiune al energiei din zona respectivă, adică pentru valoarea maximă a vitezei electronului. Variația lui m^* cu k, în prima zonă Brillouin, este arătată în fig. 7.7.

Valoarea raportului m^*/m_0, corespunzător la $k = 0$, adică la baza zonei de energie, depinde de materialul considerat. Cîteva valori sînt date în tabelul 7.1.

Tabelul 7.1

Metalul	Li	Na	K	Rb	Cs
m^*/m_0	1,4	0,98	0,94	0,87	0,83

Teoria arătată că la baza unei zone de energie, densitatea stărilor este asemănătoare cu cea din cazul modelului electronilor liberi (curbă parabolică). Dar înspre partea de sus a zonei de energie curba $g(W)$

Scanned with OKEN Scanner

prezintă o scădere aproape parabolică (fig. 7.8). Această formă poate fi înțeleasă calitativ după cum urmează. Presupunem că o zonă este complet ocupată. Cînd un electron este determinat (printr-o cauză oarecare) să treacă într-o altă zonă (poate fi cea de conducție), locul său poate fi considerat ca un gol, deoarece în zona respectivă există acum o stare vacantă. Cînd se aplică o forță externă, un anumit electron poate trece în starea vacantă, umplînd golul. Dar acest electron lasă un nou gol în zonă, corespunzător stării din care a plecat. Deci se poate spune că golurile se mișcă exact în sens opus electronilor și deci acționează ca niște sarcini pozitive. Golurile au energia nulă la vîrful zonei energetice și deci energia lor se măsoară de la vîrf în jos, adică prin $W_{max} - W$. Deci dn/dW are la partea de sus a zonei o formă asemănătoare cu cea dată de formula pentru $g(W)$, dar cu W înlocuit prin $W_{max} - W$.

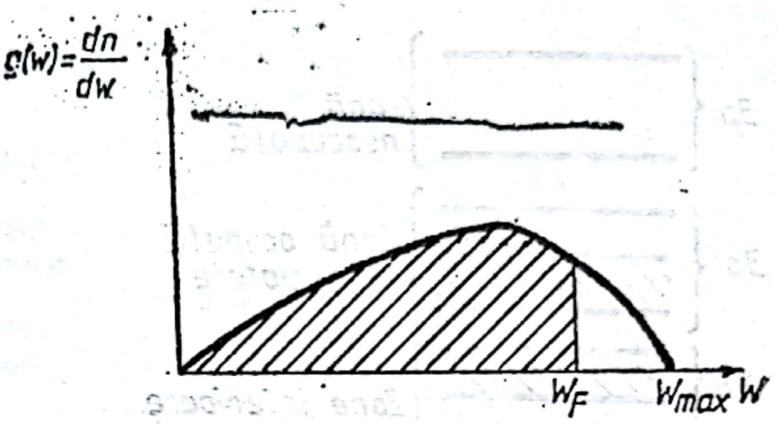


Fig. 7.8

7.3. CONDUCTORI, IZOLATORI ȘI SEMICONDUCTORI

Proprietățile electrice ale corpurilor solide cristaline sînt determinate de structura zonelor energetice, precum și de gradul de populare de către electroni a acestora.

Pentru a determina structura zonelor energetice ale unui solid bun conducător de electricitate, se consideră întîi o structură de forma celei din fig. 7.9 care poate corespunde de exemplu nivelelor energetice ale sodiului ($Z = 11$). Zonele corespunzătoare nivelelor atomice $1s$, $2s$ și $2p$ sînt complet ocupate, deoarece păturile atomice respective sînt complete. Dar zona $3s$, în care se pot afla cîte doi electroni din fiecare atom, este ocupată numai jumătate, deoarece pe fiecare nivel $3s$ al atomului de sodiu se află un singur electron. Sub acțiunea unui cîmp electric extern, acești electroni capătă o energie suplimentară trecînd pe nivelele vecine neocupate din aceeași zonă. Totodată electronii capătă o mișcare în sens opus cîmpului electric și ca urmare în cristal ia naștere un curent electric. Așadar, o substanță care are o structură

Scanned with OKEN Scanner

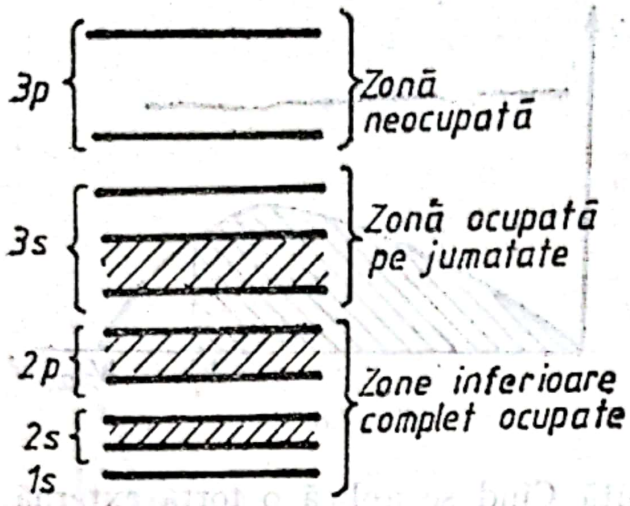


Fig. 7.9

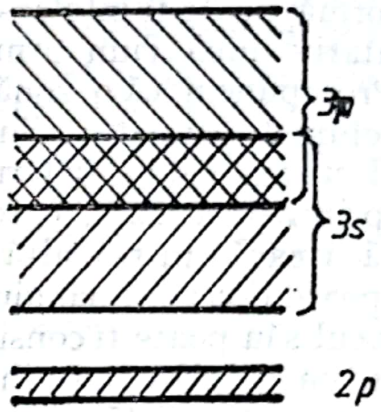


Fig. 7.10

a zonelor energetice de forma celei din fig. 7.9 va fi un bun conductor de electricitate. Cu alte cuvinte, substanțele bune conducătoare de electricitate, denumite metale, sînt acele solide la care zona de valență este parțial ocupată. În realitate, situația este mai complicată, deoarece este posibilă o suprapunere parțială a zonei de valență cu cea de conducție, așa cum se observă din (fig. 7.10). La distanța de echilibru r_0 (egală aproximativ cu $3{,}67 \cdot 10^{-10}$ m) nivelul $2p$ este practic neperturbat, dar zonele corespunzătoare la nivelele atomice $3s$ și $3p$ se intersectează. Ca urmare, electronii de conducție au la dispoziție mai multe stări decît cele din zona $3s$, aceasta permițînd conducerea curentului electric prin substanțe. Intersecția zonelor de valență este o caracteristică pentru majoritatea metalelor sau conductorilor. Acele substanțe ale căror atomi au pături complet ocupate, dar care sînt bune conductoare de electricitate, datorită intersecției zonelor de valență și de conducție sînt *semimetale*.

Există o clasă de substanțe la care banda de valență este complet ocupată și nu se intersectează cu zona de conducție (fig. 7.11). Deoarece toate stările din zona de valență sînt ocupate, electronii nu pot trece în altă stare din aceeași zonă fără a se încălca principiul de excluziune al lui Pauli. Singura posibilitate de a excita electronii constă în transferarea lor în zona de conducție complet neocupată; pentru aceasta este nevoie de o energie de cîțiva electroni-volți (eV). Ca urmare, un cîmp electric nu poate accelera electronii din zona de valență și deci nu este posibilă apariția unui curent electric. Asemenea substanțe sînt deci izolatoare. Desigur, la temperaturi suficient de înalte sau pentru cîmpuri electrice foarte intense, unii electroni pot trece din zona de valență în cea de conducție, determinînd apariția unui curent. Dar intensitatea

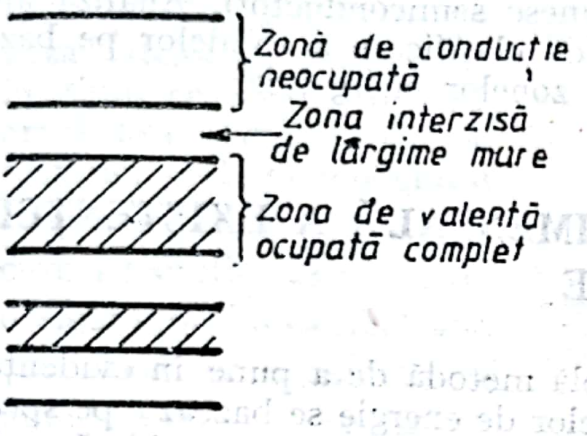


Fig. 7.11

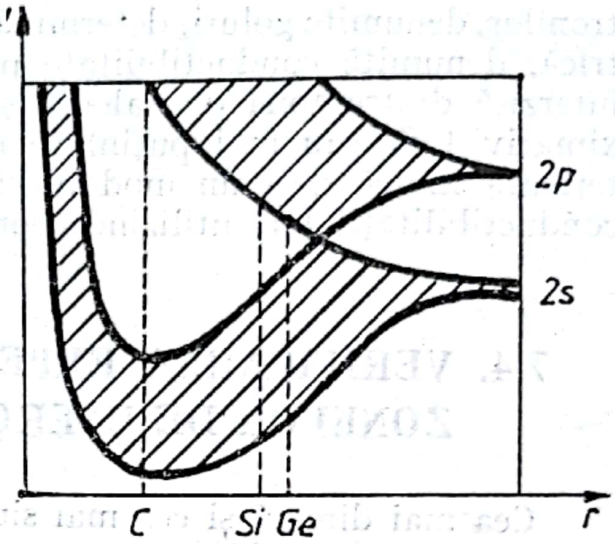


Fig. 7.12

acestui curent este foarte mică, încît nu se poate vorbi de o bună conductibiilitate a substanței respective.

Majoritatea solidelor covalente, care sînt compuse din atomi ce au un număr par de electroni de valență, sînt izolatoare. În figura 7.12 se arată o schemă simplificată a diamantului (C). Zonele corespunzătoare nivelelor atomice $2s$ și $2p$ din diamant pot cuprinde pînă la 8 electroni. Totuși, atomul de carbon are numai 4 electroni care se pot afla în aceste zone. Pe măsură ce distanța dintre atomi scade, zonele $2s$ și $2p$ încep să se intersecteze. La distanțe interatomice mai mici, aceste zone se despică din nou în două, fiecare putînd conține pînă la 4 electroni. (Aceasta se arată printr-un calcul detaliat în cadrul mecanicii cuantice.) Deci cei patru electroni din fiecare atom se află, în mod normal, în zona de valență inferioară, în timp ce zona superioară (de conducție) este neocupată. La distanța de echilibru din diamant (aproximativ $1{,}5 \cdot 10^{-10}$ m)., indicată prin litera C în fig. 7.12, distanța dintre zona de valență și cea de conducție este aproximativ egală cu 5 eV. Acest interval este destul de mare, ceea ce explică faptul că diamantul este un izolator.

O schemă analogă apare în cazul siliciului și germaniului, cu deosebirea că zonele corespund la nivele energetice diferite. Totuși, la distanța de echilibru, zona interzisă care separă cele două zone este mai îngustă acum decît la diamant (1,1 eV la siliciu și 0,7 eV la germaniu, fig. 7.12.). Aceasta permite o trecere mai ușoară a electronilor din zona de valență în cea de coducție. La o anumită temperatură, o serie de electroni trec în zona de conducție, determinînd o conductibilitate exact ca și în cazul metalelor. Stările din zona de valență, rămase libere prin plecarea elec-

Scanned with OKEN Scanner

tronilor, denumite goluri, determină, de asemenea, o conductibilitate electrică, denumită conductibilitate prin goluri. Substanțele la care zona interzisă dintre zona de valență și cea de conducție este mică (aproximativ 1 eV sau mai puțin) se numesc semiconductori. Analiza anterioară indică deci un mod precis de clasificare a solidelor pe baza conductibilității lor, utilizînd teoria zonelor energetice.

7.4. VERIFICAREA EXPERIMENTALĂ A EXISTENȚEI ZONELOR DE ENERGIE

Cea mai directă și cea mai simplă metodă de a pune în evidență, pe cale experimentală, existența zonelor de energie se bazează pe spectrele de radiații X. Pentru a analiza această metodă, se consideră seria L (compusă din liniile L_α, L_β, ...) din spectrul de radiații X al sodiului și, în particular, tranziția $3s \rightarrow 2p$. În starea gazoasă, ambele nivele sînt nedespicate în zone și deci tranziția între ele va determina o linie spectrală fină (de lungime de undă bine determinată), așa cum se arată în figura 7.13, a. Dacă se observă aceeași linie în cazul solidului în stare solidă, se constată o lărgire a acesteia, deoarece nivelul $3s$ a devenit acum o zonă energetică, în timp ce nivelul $2p$ a rămas neperturbat.

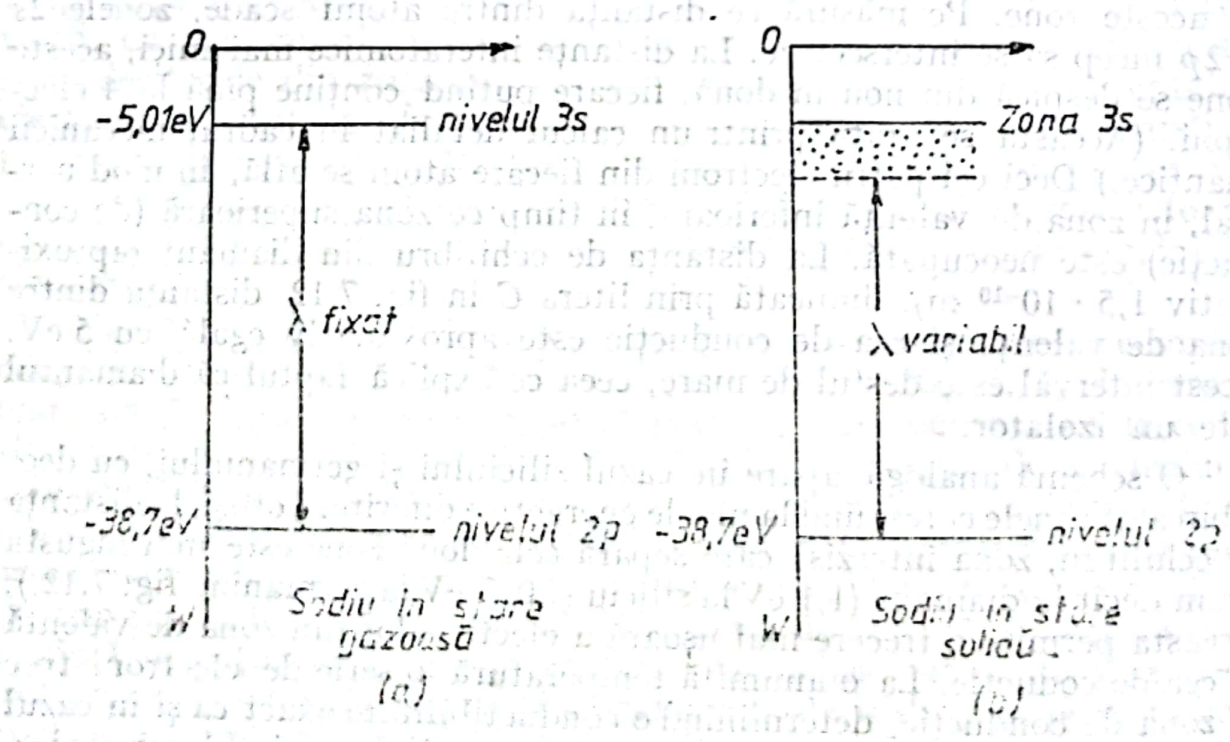


Fig. 7.13

Forma acestei linii, observată pe cale experimentală, este arătată în fig. 7.14. Linia plină este trasată pe baza datelor experimentale, în timp ce linia punctată arată forma care se obține teoretic, pe baza modelului electronilor liberi. Abaterile curbei teoretice se datoresc, desigur faptului că electronii din zona de conducție a unui metal nu se mișcă complet liber ci în potențialul periodic al ionilor din nodurile rețelei cristaline. Rezultatele din figură pun în evidență, în mod clar, existența zonelor energetice, indicînd în același timp că modelul electronilor liberi constituie o suficient de bună aproximație a realității.

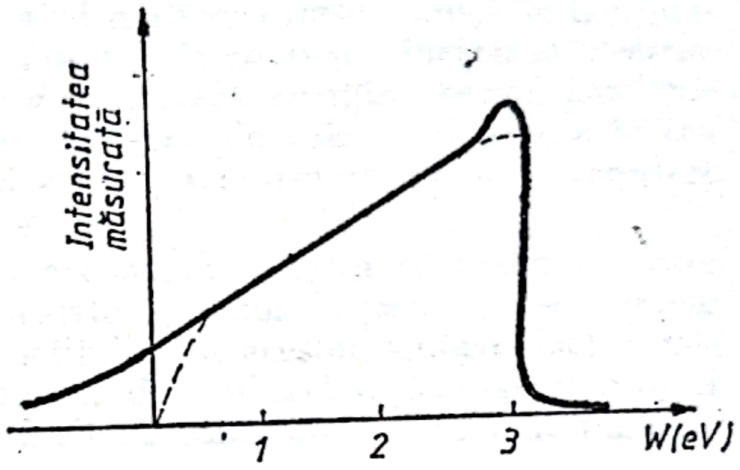
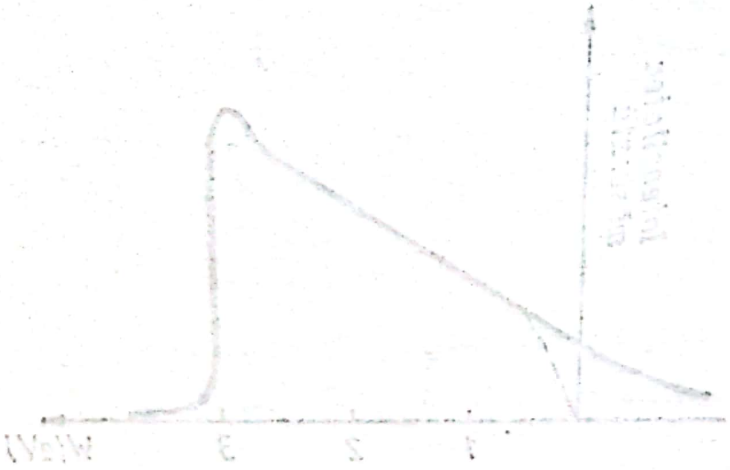


Fig. 7.14

CAPITOLUL 8

Semiconductori



8.1. SEMICONDUCTORI INTRINSECI

Semiconductorii constituie o clasă de corpuri solide cristaline ale căror proprietăți electrice se situează între cele ale metalelor și cele al izolatorilor. Ei prezintă o deosebită importanță practică, fiind mult folosiți într-o serie de dispozitive electronice, care cuprind diode, tranzistori, fotocelule etc.

O clasă de semiconductori, cu structura cea mai simplă, cuprinde elemente din grupa a IV-a a tabloului periodic: siliciul și germaniul. Aceste elemente au cîteva caracteristici comune; în primul rînd, fiecare atom al acestora are patru electroni de valență care, în starea solidă, formează cele patru legături covalente, cîte una pentru fiecare din cei patru atomi vecini. În al doilea rînd, structura zonelor energetice este asemănătoare, cu deosebirea că, la distanța de echilibru dintre atomi, zona interzisă care separă zona de valență de cea de conducție are valori diferite (fig. 7.12). Lărgimea acestei zone este relativ mică în cazul semiconductorilor (1,1 *eV* la siliciu și 0,7 *eV* la germaniu).

La temperaturi suficient de joase, semiconductorii pot fi considerați izolatori, deoarece energia termică a electronilor le este insuficientă pentru a trece din zona de valență în cea de conducție. O dată cu creșterea temperaturii însă, energia termică a electronilor se mărește, astfel încît numărul electronilor care reușesc să treacă din zona de valență în cea de conducție crește. Așadar, conductivitatea semiconductorilor crește o dată cu creșterea temperaturii, spre deosebire de metale.

În afară de excitarea termică, există și alte mecanisme prin care electronii pot fi trecuți din zona de valență în cea de conducție. Un astfel de mecanism îl constituie absorbția, de către semiconductor, a unei radiații luminoase ai cărei fotoni au o energie mai mare decît lărgimea zonei interzise. În asemenea situații se spune că semiconduc-

Scanned with OKEN Scanner

torii respectivi sînt fotoconductori. Un alt mecanism constă în bombardarea semiconductorului cu un fascicul de particule încărcate electric, cum ar fi protonii, particulele α etc. Dacă energia acestor particule este suficient de mare, electronii din zona de valență pot trece în cea de conducție pe seama acestei energii. Ca urmare are loc o creștere a conductibilității semiconductorului.

Semiconductorii puri, la care conductibilitatea se realizează prin purtătorii de sarcină proprii, nedatorați unor impurități, se numesc semiconductori intrinseci. Conductibilitatea acestor semiconductori numită conductibilitate intrinsecă, este determinată de electronii proprii ai substanței respective, astfel încît ea corespunde unor materiale de înaltă puritate.

Conductibilitatea intrinsecă se realizează atît prin electronii care au trecut în zona de conducție cît și prin goluri. Prin tranziția unui electron din zona de valență în cea de conducție, rămîne neocupată o stare în zona de valență, echivalentă cu o sarcină pozitivă, care este tocmai golul. Este clar că, în cazul semiconductorilor intrinseci, numărul de goluri din zona de valență este egal cu numărul de electroni din zona de conducție. Conductibilitatea prin electroni se mai numește conductibilitate de tip n, iar cea prin goluri conductibilitate de tip p. Pe baza distribuției statistice cuantice Fermi-Dirac, se poate arăta că concentrația electronilor (n_e), este egală cu concentrația golurilor (n_g) și este dată de expresia:

$$n_e = n_g = \frac{2(2\pi kT)^{3/2}}{h^3}(m_e^* m_g^*)^{3/4} e^{-\frac{\Delta W_a}{kT}},$$

unde ΔW_a este lărgimea zonei interzise (fig. 8.1), denumită și *energie de activare*, iar m_e^* și m_g^* reprezintă masa efectivă a electronilor și respectiv a golurilor. Se poate arăta că, în general, masa efectivă a golurilor este mai mare decît masa efectivă a electronilor. Aceasta înseamnă că golurile sînt „particule" mai inerte decît electronii. În tabelul 8.1 sînt date valorile pentru energia de activare a cîtorva semiconductori mai importanți.

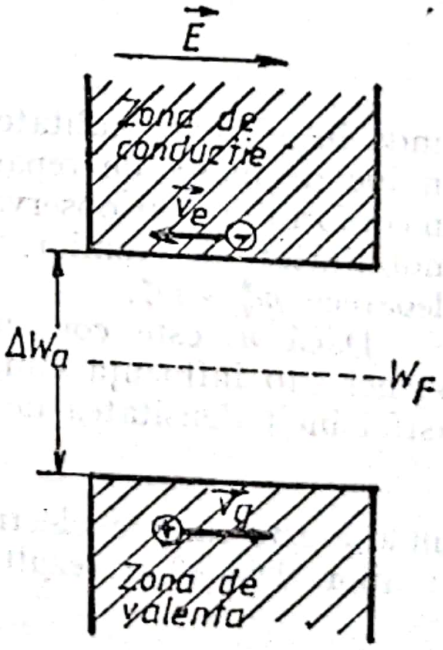


Fig. 8.1

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 8.1

Materialul	Energia de activare (eV)	Materialul	Energia de activare (eV)
Ge	0,7	AlSb	1,6
$CdAs_2$	1,0	CdSe	1,7
Si	1,1	Cu_2S	1,8
Sb_2Se_3	1,2	CuO	2,0
InP	1,2	GaP	2,2
In_2Te_3	1,2	ZnTe	2,2
GaAs	1,4	CdS	2,6
CdTe	1,4	SiC	2,6
Se	1,6	ZnSe	2,6
As_2Se_3	1,6		

Din figura 8.1 se observă că deplasarea golurilor în zona de valență sub acțiunea unui cîmp electric (E) duce la apariția unui curent de același sens cu curentul electric determinat de deplasarea electronilor în zona de conducție. (Sensul curentului electric determinat de electroni are sens invers mișcării acestora, în timp ce pentru goluri are același sens cu mișcarea lor). Trebuie însă remarcat că electronii din zona de conducție se comportă ca niște particule cvasilibere, pe cînd golurile din zona de valență se mișcă prin intermediul electronilor cvasilegați din această zonă. Pentru a caracteriza posibilitățile de mișcare a diferiților purtători de sarcină se introduce noțiunea de mobilitate (μ) a acestora. Prin definiție, mobilitatea reprezintă raportul dintre viteza de drift (cap. 5) și mărimea intensității cîmpului electric

$$\mu = \frac{v_d}{E} = \frac{e\tau}{m^*} \tag{8.1}$$

unde în ultima egalitate s-a folosit expresia (5.9) pentru v_d. În plus, în loc de masa de repaus s-a introdus masa efectivă a purtătorilor, în conformitate cu observațiile de mai sus. Din (8.1) rezultă că, în general, mobilitatea electronilor, μ_e, este mai mică decît cea a golurilor, μ_g, deoarece $m_g^* > m_e^*$.

Dacă n_e este concentrația electronilor de conducție din cristal, atunci sub influența cîmpului electric aceștia vor căpăta o viteză v_d, astfel încît densitatea de curent $\mathbf{j}$, corespunzătoare va fi

$$\mathbf{j}_e = n_e e \mathbf{v}_d = \sigma_e \mathbf{E} \tag{8.2}$$

unde e este sarcina electronului, iar σ_e conductivitatea datorită electronilor. Din (8.2) rezultă atunci

$$\sigma_e = n_e e \frac{v_d}{E} = n_e e \mu_e. \tag{8.3}$$

Scanned with OKEN Scanner

O formulă analogă se stabileşte pentru conductivitatea σ_g datorită golurilor:

$$\sigma_g = n_g e \mu_g \tag{8.4}$$

Conductivitatea totală, σ a semiconductorului intrinsec va avea deci următoarea valoare

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_g = e(n_i \mu_e + n_g \mu_g).$$

sau ţinînd cont că $n_e = n_g$,

$$\sigma = n_e e(\mu_e + \mu_g). \tag{8.5}$$

8.2. SEMICONDUCTORI EXTRINSECI

Obţinerea unor semiconductori intrinseci (complet puri) este foarte dificilă, fapt pentru care folosirea lor nu este de dorit în majoritatea aplicaţiilor. Totuşi, acest lucru nu constituie deloc un impediment în folosirea semiconductorilor în practică, deoarece prezenţa unor mici cantităţi de impurităţi determină o importantă schimbare a conductibilităţii acestora. Astfel, la temperatura camerei, o concentraţie foarte mică de impurităţi de bor în siliciu (0,001%) determină o creştere a conductibilităţii de 100 ori faţă de cea corespunzătoare stării pure.

Nu orice tip de impurităţi afectează aşa de puternic proprietăţile electrice ale semiconductorilor, ci numai acelea care dau naştere la nivele energetice situate în zona interzisă dintre zona de valenţă şi cea de conducţie. Aceste impurităţi sînt de două tipuri, denumite donoare şi acceptoare. Să presupunem că unul sau mai mulţi atomi dintr-un semiconductor se înlocuiesc prin atomi ai unei substanţe diferite (impuritatea) şi că aceşti atomi de impuritate au mai mulţi electroni de valenţă decît cei din semiconductorul iniţial. Drept exemplu, se poate alege siliciul sau germaniu, care conţin patru electroni de valenţă pe atom, la care se adaugă cîţiva atomi de fosfor sau arseniu, fiecare din aceştia contribuind cu 5 electroni la zona de valenţă. Un atom de impuritate care a substituit un atom de siliciu sau germaniu furnizează legăturilor covalente 4 electroni, cel de-al cincilea rămînînd legat (mai slab) doar de atomul de impuritate (fig. 8.2, a). Aceşti electroni „suplimentari", cîte unul pentru fiecare atom de impuritate, ocupă anumite nivele energetice, discrete situate în zona interzisă, imediat

Scanned with OKEN Scanner

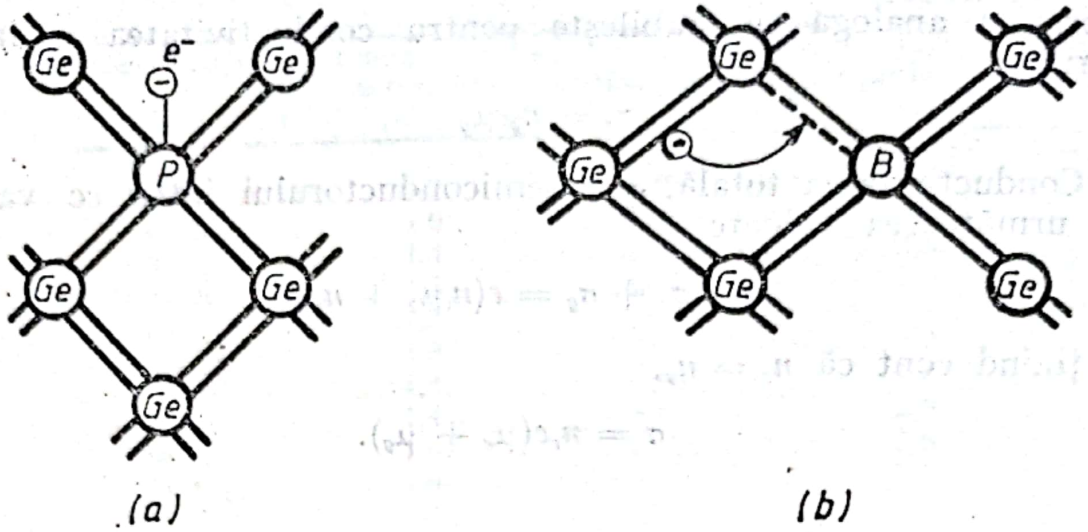


Fig. 8.2

sub zona de conducție (fig. 8.3, a), la o distanță de ordinul 0,1 *eV*. Ca urmare ei pot părăsi ușor, prin excitare termică, nivelele pe care se află, trecînd în zona de conducție a semiconductorului; din acest motiv nivelele respective se numesc *donoare*, iar impuritățile — *impurități donoare*. Deoarece prin aceste tranziții în zona de valență apare un exces de purtători de sarcină negativă, semiconductorii respectivi se numesc semiconductori de tip *n*. Este posibil ca, pe lîngă electronii de valență injectați în zona de conducție de atomii donori, să se formeze perechi electron-gol prin tranziția directă a unor electroni, din zona de valență în zona de conducție a semiconductorului. Evaluările experimentale arată însă că întotdeauna numărul perechilor electron — gol este mult mai mic decît numărul electronilor injectați în zona de conducție. De aceea în cazul semiconductorilor de tip *n* electronii se numesc *purtători majoritari* iar golurile *purtători minoritari*. Conductibilitatea se realizează în acești semiconductori prin purtătorii majoritari (electronii), dar și prin cei minoritari (goluri).

Un alt tip de impurități îl constituie elementele a căror atomi au mai puțini electroni de valență decît cei din semiconductor. Pentru

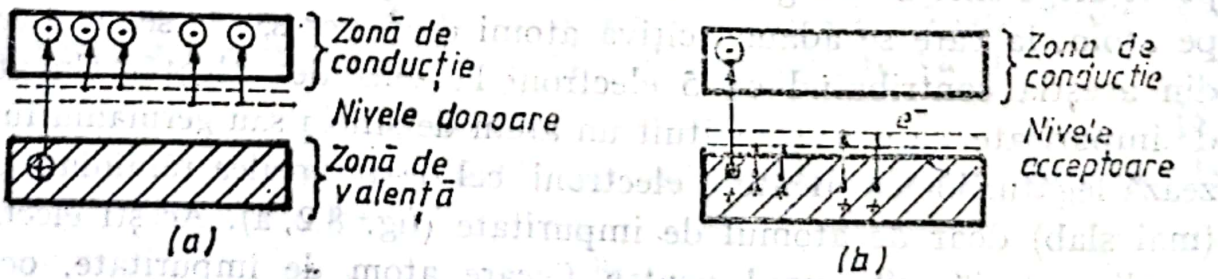


Fig. 8.3

siliciu sau germaniu astfel de impurități pot fi borul sau aluminiu, ai căror atomi au cîte trei electroni de valență fiecare (fig. 8.2, b). În această situație, impuritatea introduce nivele energetice discrete, situate în zona interzisă, imediat deasupra zonei de valență (fig. 8.3, b). Ca urmare, unii electroni din zona de valență trec ușor, prin excitare termică, pe nivelele introduse de impurități, contribuind la saturarea legăturii covalente a impurității; nivelele respective se numesc *nivele acceptoare*.

În zona de valență rămîn astfel stări vacante, sau goluri, care determină o conductibilitate de tip p (prin goluri). Impuritățile respective se numesc *acceptoare*, iar semiconductorii respectivi se numesc semiconductori de tip p. Semiconductorii cu impurități (atît de donoare cît și acceptoare) se numesc semiconductori *extrinseci*. Ca și anterior, pot apare și perechi electron-gol, prin tranziții directe ale electronilor din zona de valență în cea de conducție. Dar, numărul acestor perechi este mult mai mic decît numărul golurilor din zona de valență. De aceea, în acest caz golurile se numesc purtători majoritari iar electronii purtători minoritari. Conductibilitatea semiconductorilor de tip p se realizează prin purtătorii majoritari (golurile), dar și prin cei minoritari (electronii).

Este interesant de remarcat dependența conductivității semiconductorilor extrinseci de temperatură. La temperaturi joase ($kT < \Delta W_a$), excitarea termică a electronilor este slabă și ca urmare conductibilitatea este determinată în special de efectul impurităților. O dată cu creșterea temperaturii, nivelele impurităților fie au acceptat, fie au donat fiecare un electron, astfel încît semiconductorul începe să se comporte ca și cum ar fi intrinsec.

Determinările experimentale sînt în bună concordanță cu dependența de temperatură indicată mai sus. În figura 8.4 se arată dependența de temperatură a conductivității siliciului care conține fosforul ca impuritate. La temperaturi mari ($1/T$ de valoare mică) conductivitatea σ este la fel ca cea a siliciului intrinsec, iar la temperaturi joase ($1/T$ de valoare mare), comportarea este cea a unui semiconductor extrinsec.

8.3. EFECTUL HALL

Măsurătorile obișnuite pentru conductivitatea electrică nu permit să se distingă conductibilitatea de tip n (prin electroni) de cea de tip p (prin goluri). Există totuși un experiment care dă posibilitatea să se facă această diferențiere, bazat pe așa numitul *efect Hall*. Acest efect apare atunci cînd se aplică un cîmp magnetic, perpendicular

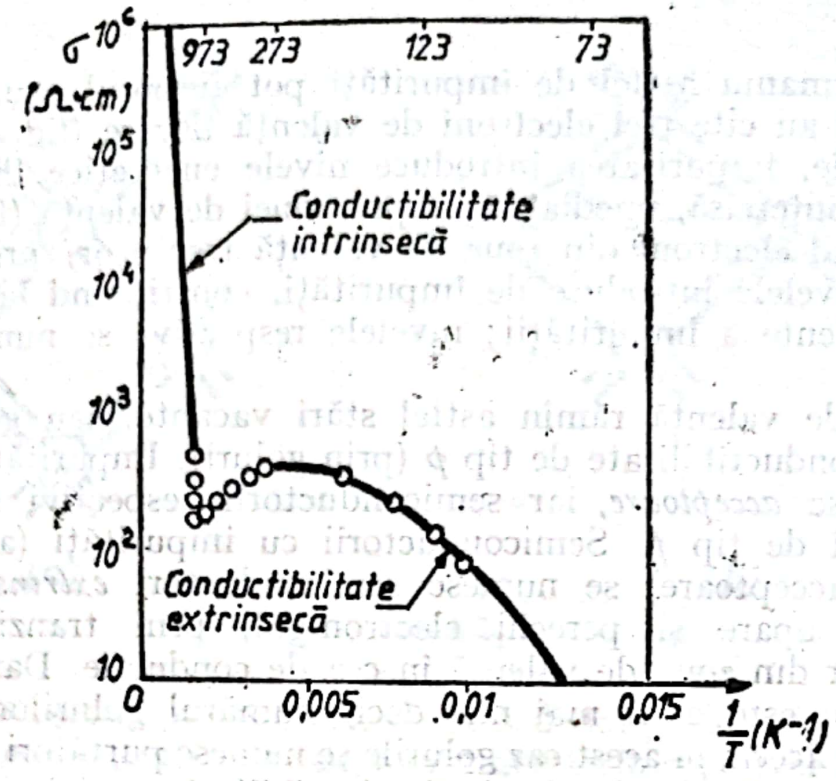
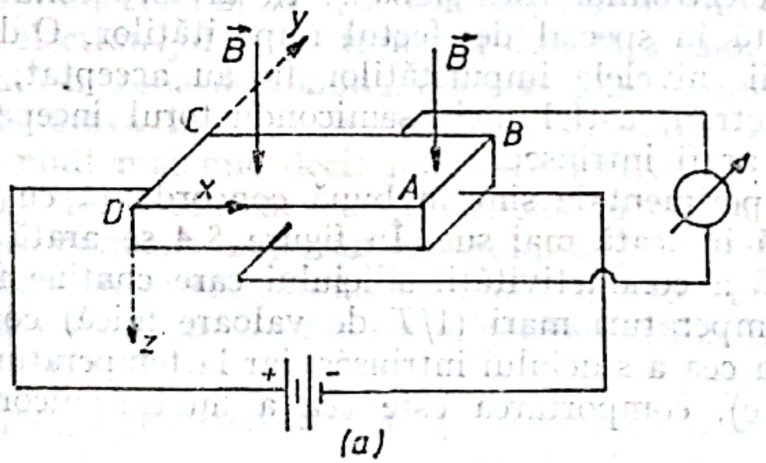


Fig. 8.4

pe direcția de mișcare a sarcinilor, unei probe a cărei conductibilități urmează să se determine. Schema de principiu a unui astfel de experiment este arătată în (fig. 8.5, a).



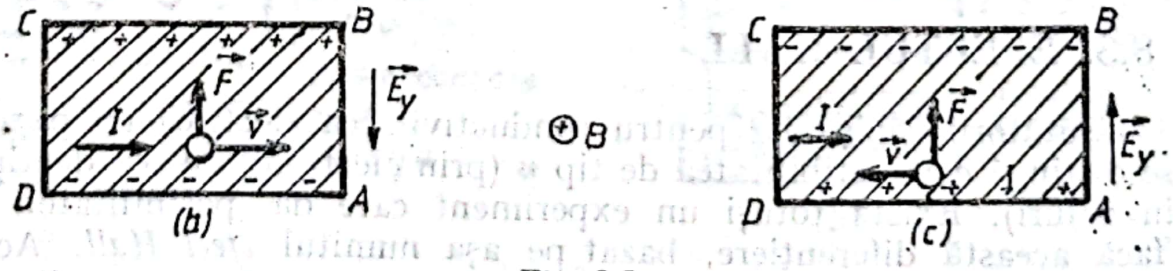


Fig. 8.5

Se va presupune întîi că conductibilitatea se datorește mișcării sarcinilor pozitive (fig. 8.5, b). Aceste sarcini se mișcă în sensul convențional al curentului și cîmpul magnetic (perpendicular pe planul figurii) exercită asupra lor o forță $\mathbf{F} = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$. Această forță tinde să adune sarcinile pozitive pe una din fețele laterale ale probei (fig. 8.5, b). Acumularea sarcinilor nu poate continua la nesfîrșit deoarece sarcinile acumulate pe fețele laterale ale probei crează un cîmp electric transversal suficient de mare ca să anuleze forța exercitată de cîmpul magnetic. Corespunzător acestui cîmp, apare o diferență de potențial a cărei mărime și sens pot fi determinate prin măsurare.

Dacă conductibilitatea se realizează prin sarcini negative, atunci mișcarea acestora va avea loc într-o direcție opusă sensului convențional al curentului (fig. 8.5, c). Semnul sarcinii și sensul vitezei $\mathbf{v}$ sînt opuse celor din cazul sarcinilor pozitive; sensul forței Lorentz $\mathbf{F}$ este același ca și în cazul anterior, dar diferența de potențial are polaritate opusă. Prin urmare, după sensul diferenței de potențial ce apare în cadrul efectului Hall se poate determina dacă conductibilitatea se realizează prin goluri sau electroni.

Alegînd un sistem de coordonate ca în fig. 8.5, a, atunci egalitatea dintre forța Lorentz și cea electrostatică se poate exprima prin relația

$$qE_y = qv_xB_z \tag{8.6}$$

unde v_x este viteza de drift. Înlocuind expresia lui v_x, dată de formula $v_x = qE_x\tau/m^*$ în formula (8.6) se obține

$$qE_y = \frac{q^2E_x\tau B_z}{m^*}$$

sau

$$E_y = \frac{q\tau}{m^*}E_xB_z = R_H\sigma E_xB_z \tag{8.7}$$

unde s-a făcut notația

$$\frac{\tau q}{m^*} = R_H\sigma. \tag{8.8}$$

Înlocuind expresia $\sigma = n_0q^2\tau/m^*$ în (8.8) se determină valoarea mărimii R_H, denumită *constantă Hall*

$$R_H = \frac{1}{n_0q}. \tag{8.9}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă conducția se realizează prin electroni, atunci în (8.9) se va lua $q = -e$, iar dacă se realizează prin goluri se va lua $q = +e$. Cunoscînd conductivitatea σ a probei folosite, componenta E_x (determinată de diferența de potențial la capetele probei), inducția B_z a cîmpului magnetic aplicat, și determinînd E_y prin măsurarea diferenței de potențial ce apare în cadrul efectului Hall, din (8.7) se poate evalua constanta Hall. Trebuie remarcat că constanta Hall va fi negativă dacă conducția se realizează prin electroni și pozitivă dacă conducția se realizează prin goluri. Apoi cu relația (8.9) se determină concentrația n_0 a purtătorilor.

Pe lîngă concentrația n_0, cu ajutorul efectului Hall se poate determina și mobilitatea purtătorilor de sarcină μ, deoarece din (8.8) rezultă

$$R_H \sigma = \mu. \tag{8.10}$$

În semiconductori cu ambele tipuri de conducție curentul este determinat atît de electroni cît și de goluri. Deoarece acești purtători au sarcini opuse și se mișcă în sensuri opuse (datorită cîmpului electric aplicat), înseamnă că forța Lorentz va determina o deplasare a lor într-o aceeași direcție. De aceea, restul condițiilor fiind identice, acești semiconductori vor avea o tensiune Hall (și deci o constantă Hall) mai mică decît cei cu un singur tip de conducție. Calculele arată că în acest caz constanta Hall are expresia:

$$R_H = \frac{p \cdot \mu_p^2 - n\mu_n^2}{q(p\mu_p + n\mu_n)}. \tag{8.11}$$

Se vede că acum constanta Hall poate fi pozitivă sau negativă, după cum primul sau al doilea termen de la numărătorul relației (8.11) este mai mare.

Dacă semiconductorul considerat este intrinsec atunci $n = p$ și relația (8.11) devine

$$R = \mu_p - \mu_n / nq(\mu_p + \mu_n). \tag{8.12}$$

În acest caz semnul constantei Hall este determinat de semnul purtătorilor care au mobilitatea mai mare; de regulă această proprietate (mobilitate mai mare) o au electronii. Aceasta explică de ce, atunci cînd un semiconductor extrinsec de tip p trece la conducția intrinsecă, tensiunea Hall trece prin zero și își schimbă semnul.

8.4. DISPOZITIVE SEMICONDUCTOARE

În ultimii ani s-a realizat o gamă largă de dispozitive semiconductoare, care sînt utilizate drept componente în circuitele electronice. În cele ce urmează se vor prezenta unele din aceste dispozitive și prin

Scanned with OKEN Scanner

cipiul lor de funcționare. Toate acestea presupun folosirea unui cristal care are impurități de tip *n* în anumite regiuni și impurități de tip *p* în alte regiuni.

8.4.1. DIFERENȚA DE POTENȚIAL DE CONTACT

Cercetările experimentale au pus în evidență faptul că atunci cînd două metale sau semiconductoare se pun în contact, între ele apare o diferență de potențial, denumită *potențial de contact*. Apariția potențialului de contact se poate explica pe baza teoriei zonelor energetice și a nivelului Fermi. Pentru aceasta se consideră că două cristale, cu nivele Fermi diferite, se pun în contact astfel încît electronii se pot mișca de la unul la celălalt.

Electronii din cristalul cu nivel Fermi mai ridicat găsesc acum stări energetice neocupate mai joase pe care încep să le populeze. Acest proces va continua pînă ce nivelul Fermi devine același în ambele cristale, exact la fel cum două volume de gaze aflate la temperaturi diferite ating o temperatură comună cînd ele sînt puse în contact termic. Totuși, în cristale, mișcarea sarcinilor are loc într-un anumit sens, ceea ce determină apariția unei diferențe de potențial între cele două cristale.

Numărul de electroni care trec de la un cristal la altul este, în general, mic și ca urmare proporția de ocupare a zonelor nu suferă schimbări prea mari. Se poate considera că structura zonelor din cele două cristale rămîne neschimbată, avînd loc numai un proces de deplasare a zonelor astfel încît se realizează egalitatea nivelelor Fermi ale acestora.

8.4.2. DIODE SEMICONDUCTOARE

Să presupunem că un semiconductor de tip *p* se pune în contact cu un semiconductor de tip *n*; stratul care separă regiunea *p* de regiunea *n* se numește *joncțiune p-n*. Această situație este arătată schematic în fig. 8.6. Deoarece cele două materiale difuzează unul în celălalt, tranziția dintre ele se realizează treptat, așa cum se arată în fig. 8.6. Lărgimea regiunii de tranziție, L_0, este în practică, de ordinul cîtorva sute de ångströmi.

Este interesant de analizat trecerea curentului printr-o joncțiune *p-n*. Atîta vreme cît la cele două capete ale joncțiunii nu se aplică o diferență de potențial, situația este următoarea. Orice electron care

Scanned with OKEN Scanner

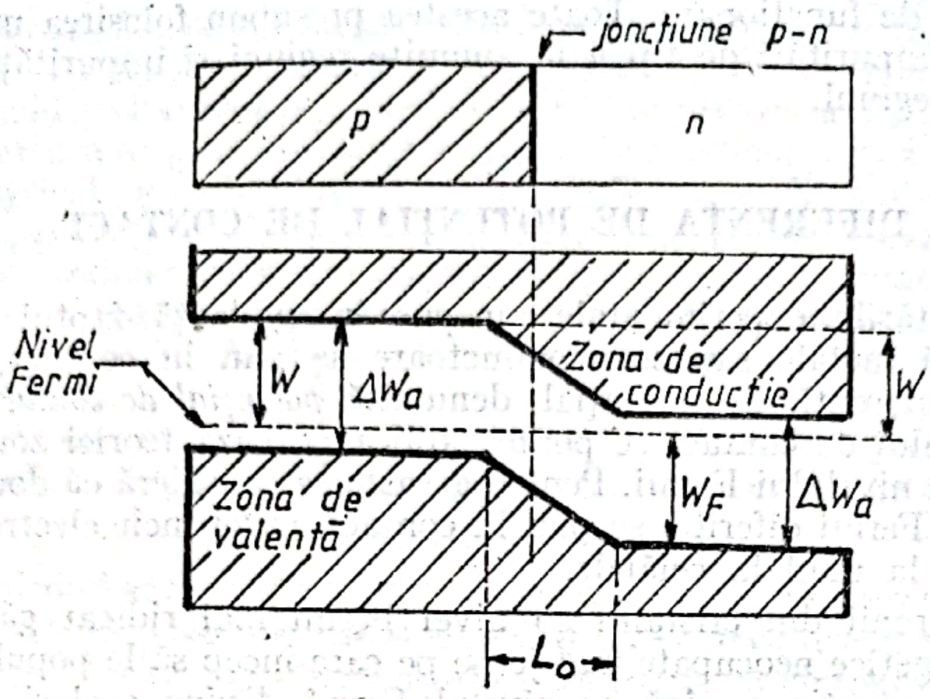


Fig. 8.6

a atins zona de conducție din materialul de tip p, are energie suficientă pentru a trece în regiunea n. Se poate arăta, pe baza distribuției Fermi, că probabilitatea ca un electron să fie excitat în zona de conducție este proporțională cu $e^{-W/kT}$. Totuși, în regiunea n numai acei electroni care au o energie egală sau mai mare decît W (fig. 8.6) pot trece în regiunea p. Numărul acestor electroni este, de asemenea, proporțional cu $e^{-W/kT}$. Deoarece densitatea electronilor în ambele regiuni este aceeași, înseamnă că numărul electronilor care vor trece dintr-o regiune în cealaltă este egal cu cel al electronilor ce trec invers și ca urmare nu apare un curent electric.

Dacă însă se aplică joncțiunii o diferență de potențial, V, avînd polaritatea indicată în fig. 8.7 (polarizare inversă), atunci nivelul Fermi al materialului de tip n se va deplasa mai jos cu o cantitate egală cu eV. Ca urmare, densitatea electronilor capabilă să treacă din regiunea p în regiunea n este mai mare decît a celor ce pot trece invers. Aceasta determină un curent a cărui intensitate este încă mică, deoarece este determinată de factorul $e^{-W/kT}$ care, în cazurile practice, are valori mici.

Situația se schimbă în cazul cînd se aplică o diferență de potențial de sens contrar, așa cum se arată în fig. 8.8 (polarizare directă). În acest caz, valoarea energiei Fermi a materialului de tip n crește cu cantitatea eV. Ca și anterior, densitatea electronilor din regiunea p este proporțională cu $e^{-W/kT}$. Totuși, numărul electronilor capabili să treacă din regiunea n în regiunea p este acum proporțional cu $e^{-W(-e|V|)/kT}$.

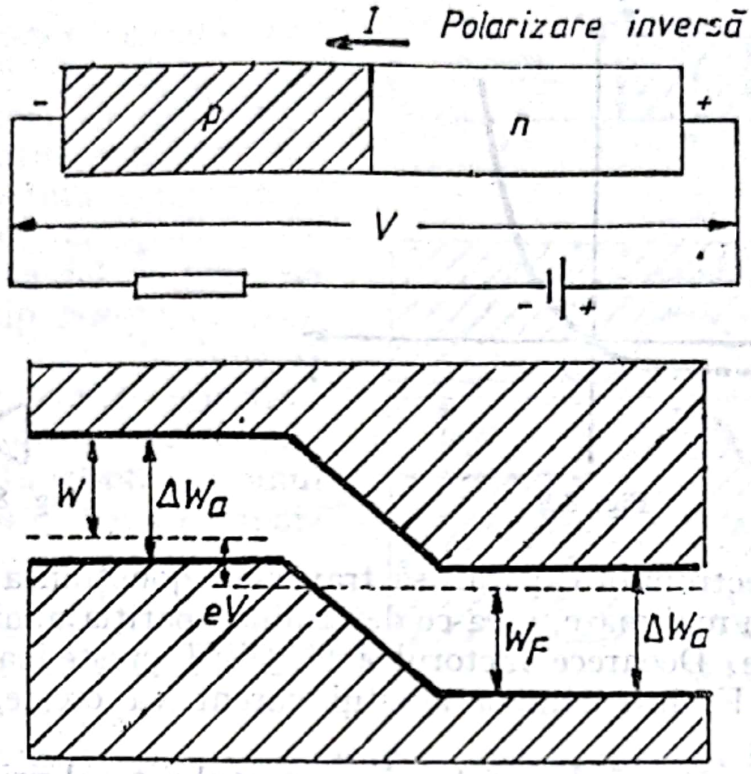


Fig. 8.7

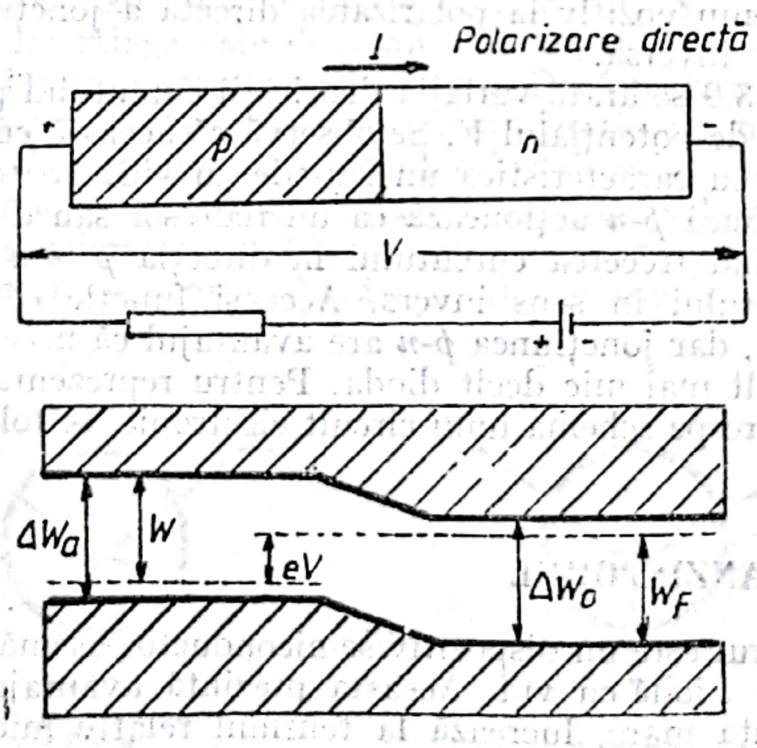


Fig. 8.8

Scanned with OKEN Scanner

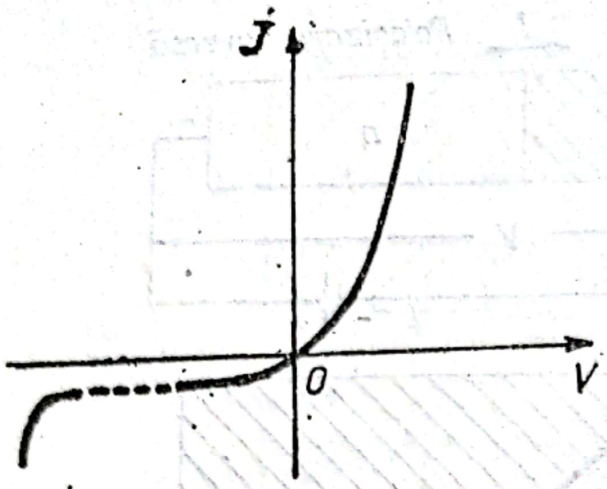


Fig. 8.9

Fig. 8.10

Densitatea electronilor capabili să traverseze joncțiunea din regiunea n în p este acum mai mare, ceea ce determină apariția unui curent electric prin joncțiune. Deoarece factorul $e^{-(W-e|V|)/kT}$ crește foarte rapid o dată creșterea lui V, intensitatea acestui curent va crește, de asemenea, foarte repede.

Se poate arăta că densitatea j a curentului total printr-o joncțiune p-n, variază cu diferența de potențial V aplicată la capetele ei, după legea:

$$j = j_0(e^{qV/kT} - 1) \tag{8.13}$$

unde V are semn pozitiv la polarizarea directă a joncțiunii și negativ la polarizarea inversă.

În figura 8.9 se arată variația densității curentului prin joncțiunea p-n în funcție de potențialul V. Se observă că această curbă este foarte asemănătoare cu caracteristica unei diode cu vid. Toate acestea arată deci că joncțiunea p-n acționează ca un redresor sau dispozitiv de detecție, favorizînd trecerea curentului în direcția $p \rightarrow n$ și împiedicînd trecerea curentului în sens invers. Aceeași funcție o îndeplinește și o diodă cu vid, dar joncțiunea p-n are avantajul că necesită un consum de energie mult mai mic decît dioda. Pentru reprezentarea unei diode semiconductoare pe schema unui circuit electronic, se folosește simbolul din fig. 8.10.

8.4.3. TRANZISTORUL

Tranzistorul este un dispozitiv semiconductor asemănător, în multe privințe, cu o triodă cu vid. Aceasta prezintă avantajele: dimensiuni reduse, eficiență mare, lucrează la tensiuni relativ mici și durată de funcționare mare.

Scanned with OKEN Scanner

Un tranzistor constă din două joncțiuni de tipul celei descrise anterior. În figura 8.11 se arată un tranzistor de tip *n-p-n* precum și structura corespunzătoare a zonelor energetice. Se poate realiza, la fel de bine, un tranzistor de tip *p-n-p*; funcționarea acestuia poate fi descrisă pe baza comportării golurilor, exact la fel cum se va descrie în continuare funcționarea unui tranzistor *n-p-n* pe baza comportării electronilor. Pentru reprezentarea acestor tipuri de tranzistori în scheme electronice se folosesc simbolurile din fig. 8.12.

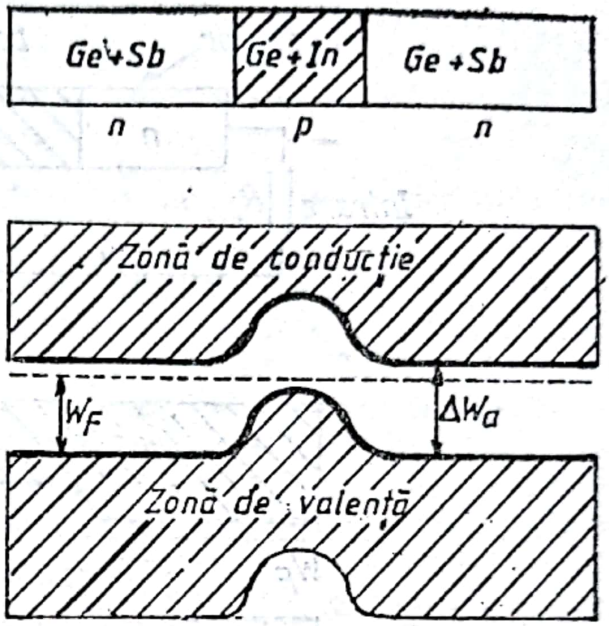


Fig. 8.11

Ca și în cazul tuburilor electronice, există o gamă largă de utilizări ale tranzistorului într-un circuit electronic. Dintre acestea se va descrie, în cele ce urmează, utilizarea tranzistorului ca amplificator. Pentru a se realiza amplificarea, este necesar să se aplice tranzistorului diferențe de potențial ca în fig. 8.13, a. Aceasta determină o deplasare corespunzătoare a zonelor de energie (fig. 8.13, b).

Regiunea din stînga este denumită *emitor*, cea din dreapta se numește *colector*, iar regiunea centrală — *bază*. Dacă regiunea *p* ar fi foarte mare, funcționarea circuitului s-ar putea descrie pe baza analizei a două joncțiuni independente de tipul celor descrise anterior. Totuși, într-un tranzistor, regiunea centrală este foarte subțire, de ordinul cîtorva zeci de micrometri (25—30 μm). Ca urmare electronii, care traversează joncțiunea emitor-bază, se află în imediata vecinătate a

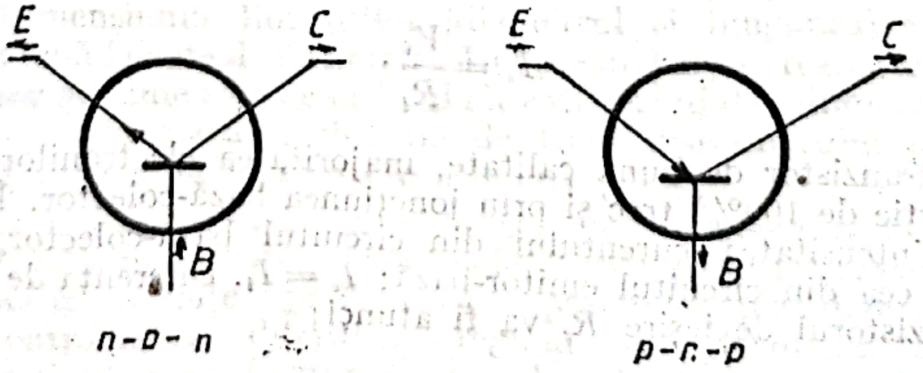


Fig. 8.12

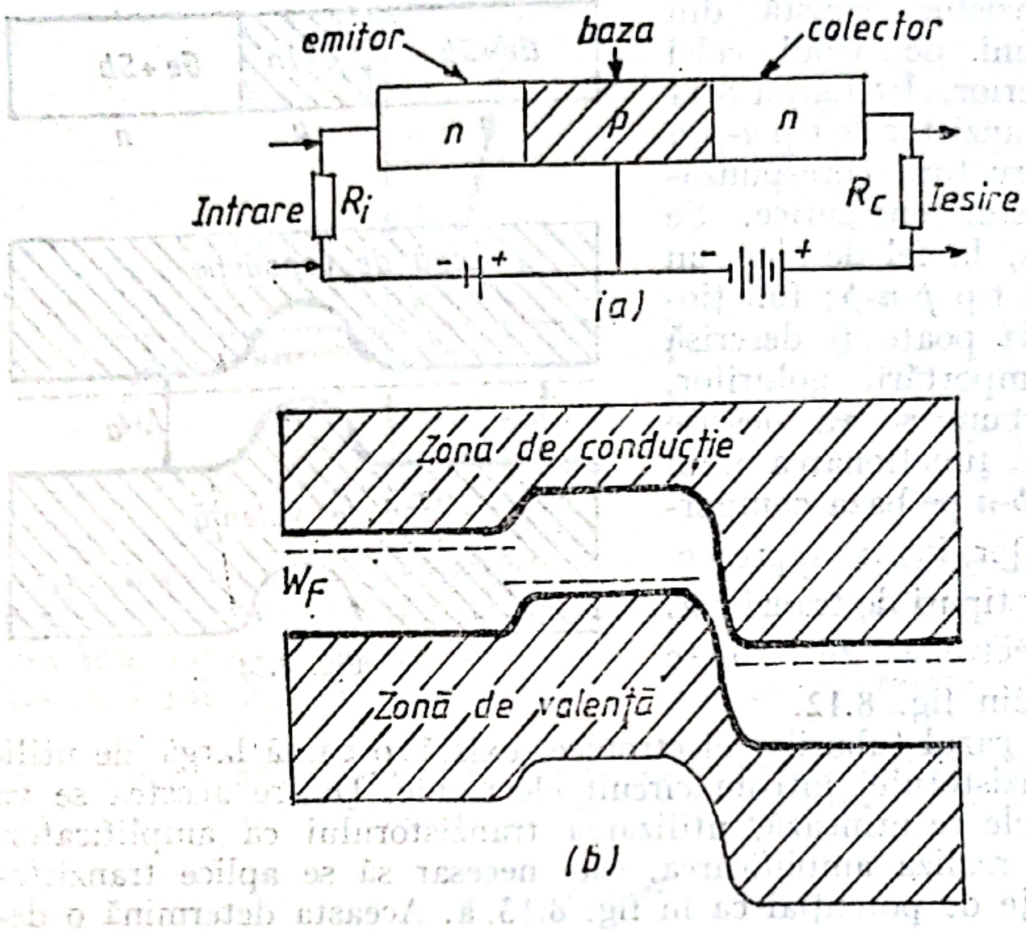


Fig. 8.13

joncțiunii bază-colector, astfel încît o mare parte din ei difuzează și prin acestea.

Pentru a pune în evidență funcția de amplificare a unui tranzistor *n-p-n* presupunem că pe rezistorul de intrare R_i se aplică o diferență de potențial V_i. Rezistența joncțiunii *n-p* este mică și dacă se alege R_i corespunzător, se poate realiza condiția $R_i \gg R_j$. Atunci intensitatea curentului în circuitul emitor-bază va avea intensitatea

$$I_i = \frac{V_i}{R_i}. \tag{8.14}$$

Într-un tranzistor de bună calitate, majoritatea electronilor (aproape în proporție de 100%) trec și prin joncțiunea bază-colector. În această situație intensitatea curentului din circuitul bază-colector, I_e, este egală cu cea din circuitul emitor-bază: $I_e = I_i$. Diferența de potențial de pe rezistorul de ieșire R_e va fi atunci:

$$V_e = I_i R_e \tag{8.15}$$

Comparînd (8.14) cu (8.15) rezultă:

$$\frac{V_e}{V_i} = \frac{R_e}{R_i}; \qquad (8.16)$$

această relație arată că la ieșire se obține o amplificare a potențialului în raportul R_c/R_i.

Dacă prin joncțiunea bază-colector electronii trec într-o proporție mai mică de 100%, atunci amplificarea este mai mică, dar principiul de funcționare rămîne neschimbat. În esență, circuitul emitor-bază furnizează un surplus de electroni pe care bateria din circuitul bază-colector este capabilă să-i pună în mișcare prin rezistorul R_c. Creșterea puterii este așadar furnizată de bateria din circuitul bază-colector. Avantajul pe care îl prezintă un tranzistor constă în aceea că potențialele furnizate de bateria din circuitul bază-colector trebuie să aibă valori mici. De obicei acestea sînt de ordinul a 20 V sau mai puțin, adică în jur de o zecime din tensiunea anodică necesară în cazul unei triode cu vid.

Perfecționarea dispozitivelor semiconductoare, care s-a realizat în ultimii 15—20 ani, a dat posibilitatea ca, în multe aplicații, acestea să înlocuiască aproape complet tuburile electronice vidate.

8.5. METODE TEHNOLOGICE DE PREPARARE A DISPOZITIVELOR SEMICONDUCTOARE

8.5.1. ETAPELE PROCESULUI TEHNOLOGIC

Pentru realizarea diferitelor dispozitive semiconductoare se folosesc monocristale semiconductoare care se obțin pe cale matalurgică. De obicei, acestea au forma unor bare cilindrice, denumite industrial lingouri. Dimensiunile lingourilor (diametrul și lungimea) pot atinge cîteva zeci pînă la sute de milimetri. Din aceste bare se realizează plăcuțe mici, a căror grosime este de ordinul cîtorva zecimi de milimetru. Suprafața plăcuțelor variază în funcție de tipul dispozitivului electronic, de la 0,25 mm² pînă la cîțiva centimetri pătrați.

În general vorbind, procesul tehnologic de preparare a unui dispozitiv semiconductor are următoarele etape: tăierea lingourilor monocristaline în plăcuțe; prelucrarea suprafețelor plăcuțelor; impurificarea controlată a diferitelor regiuni ale plăcuțelor pentru a forma joncțiuni p-n; fixarea contactelor dorite pe suprafața semi-

Scanned with OKEN Scanner

conductorului; încapsularea dispozitivului; controlul de calitate (măsurarea parametrilor electrici) și marcarea.

În prima etapă se taie plăcuțe monocristaline; dacă lingoul nu constă dintr-un singur monocristal atunci se determină orientarea axelor cristalografice și apoi acesta se desface în părți mai mici monocristaline.

Etapa a doua constă în aducerea plăcuțelor la dimensiunile dorite mai întîi prin prelucrare mecanică (șlefuire și polizare) și apoi prin metode chimice (corodare chimică și electrochimică). Aceste operații se efectuează sub apă sau alte soluții pentru înlăturarea particulelor de pe suprafața plăcuțelor. Se pot crea pe suprafață diferite profile necesare pentru anumite dispozitive electronice. Acestea se obțin fie prin prelucrare mecanică (cu ultrasunete), fie pe cale chimică (fotolitografie sau corodare electrochimică).

A treia etapă constă în crearea unor regiuni cu conductibilitate de un anumit tip (p sau n) în plăcuțe semiconductoare, adică a unor joncțiuni p-n. Aceasta este etapa cea mai importantă din punct de vedere tehnologic. Formarea joncțiunilor p-n se realizează prin introducerea în regiunea dorită a unor atomi de impurități, convenabil aleși. Pentru aceasta se folosește difuzia termică, adică substanța impurificatoare în stare topită se aduce în contact cu regiunea dorită a semiconductorului aflat la o anumită temperatură. Prin difuzie atomii de impurități pătrund în rețeaua cristalină a semiconductorului respectiv. Se poate realiza impurificarea și fără încălzire, prin implantare ionică a impurităților. În alte situații impurificarea se poate face cu o substanță ce se află în stare solidă sau gazoasă. Sînt necesare deci tehnologii speciale de pregătire a acestor substanțe și introducerea lor în semiconductor.

Pentru ca impuritățile să pătrundă numai în regiunile dorite se realizează măști de forma dorită, care permit contactul dintre substanța impurificatoare și semiconductor numai în acele regiuni. Operația de impurificare se poate realiza pe plăcuțe individuale, aduse anterior la dimensiunea dorită, sau pe plăcuțe mai mari și apoi să se realizeze tăierea (decuparea) în porțiunile dorite. Condițiile de mediu trebuie să fie riguros controlate, pentru a nu se produce impurificări necontrolate.

Etapa a patra constă în crearea pe suprafața semiconductorului a unor suprafețe sau puncte de contact în locuri dorite, care permit conectarea dipozitivului electronic în diferite circuite. Acest lucru trebuie realizat astfel încît să nu se producă modificarea parametrilor electrici ai joncțiunii, obținuți în etapa precedentă.

Materialul pentru contacte trebuie să prezinte o bună adeziune la semiconductor și o rezistență cît mai mică. El trebuie ales astfel

Scanned with OKEN Scanner

încît la contactul cu semiconductorul să nu apară un efect de redresare (adică rezistența contactului să nu fie o funcție de sensul curentului prin el).

Suprafețele de contact se obțin prin depunerea unor straturi metalice subțiri pe suprafața semiconductorului prin evaporare în vid sau alte procedee, folosind măști cu geometria dorită. Se poate depune stratul metalic pe întreaga suprafață a semiconductorului și apoi înlătura de pe porțiunile nedorite prin fotolitografie Alte metode constau în lipirea de semiconductor a unor contacte sferice sau cilindrice pregătite anterior. Uneori contactele se fixează simultan cu crearea joncțiunii.

În etapa a cincea se realizează încapsularea dispozitivului pentru a se face protecția lui și izolarea de acțiunea mediului înconjurător. Dispozitivul se plasează într-o capsulă metalică, avînd un strat izolator, care în același timp rigidizează întreaga structură.

În etapa finală se realizează controlul de calitate, care constă în măsurarea parametrilor clectrici și sortarea dispozitivelor. Totodată se inscripționează pe ele tipul, anumiți parametri, contactele și anul de fabricație.

8.5.2. SCHEME TEHNOLOGICE DE OBȚINERE

Procesul tehnologic de obținere a unui dispozitiv electronic depinde de caracteristicile funcționale ale acestuia, de detaliile constructive și în special de modul de realizare a joncțiunilor p-n. Deși procesele tehnologice se modifică rapid de la o etapă la alta, vom prezenta cîteva caracteristici generale ale acestora.

În figura 81.4 se arată succesiunea fazelor de obținere a unei diode semiconductoare. Materialul inițial este un lingou de germaniu monocristalin din care se taie plăcuțe semiconductoare. Apoi acestea se șlefuiesc mecanic sau chimic și se taie din nou în plăcuțe mai mici, la dimensiunile și forma dorită, de regulă cu suprafața 1×1 mm. Dacă se au în vedere contacte extinse, atunci tăierea plăcuțelor din lingou trebuie făcută urmînd planele cristalografice. Dacă însă contactele vor fi punctiforme atunci orientarea planelor cristalografice nu este critică, încît se poate determina aproximativ orientarea.

Cristalele astfel obținute se fixează pe suporți metalici cilindrici (miniatură), astfel încît să se obțină un contact bun. Cu această operație începe ansamblarea propriu-zisă a diodei. Suportul cu cristal se introduce și se fixează la un capăt al unui tub de sticlă metalică sau sticlă ceramică. La celălalt capăt se introduce un al doilea suport ce are fixat de el un fir cu vîrf ascuțit pentru contactul pe a doua față a plăcuței

Scanned with OKEN Scanner

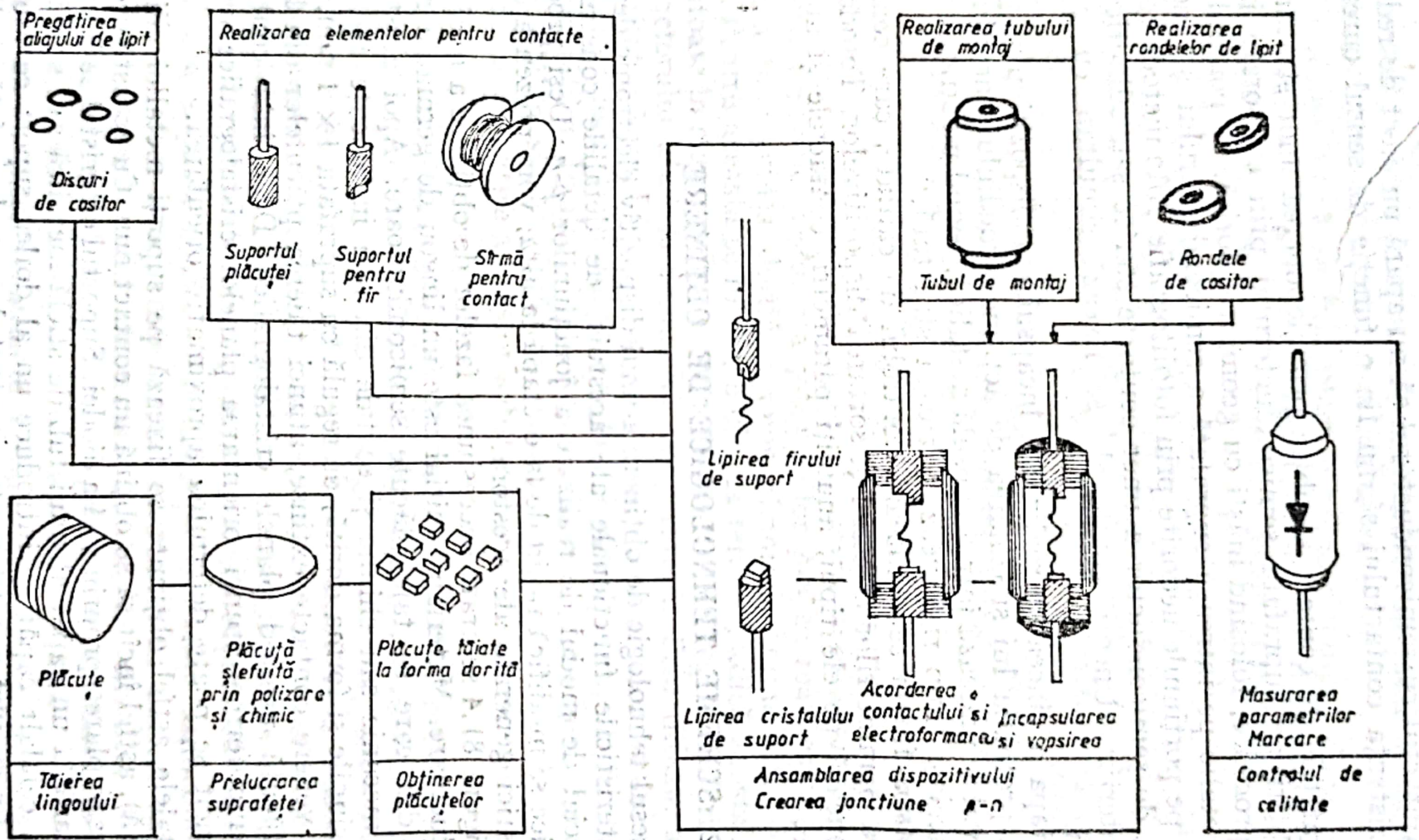

Pregătirea aliajului de lipit
Discuri de casitor
Realizarea elementelor pentru contacte
Suportul plăcuței
Suportul pentru fir
Sîrmă pentru contact
Realizarea tubului de montaj
Tubul de montaj
Realizarea rondelelor de lipit
Rondele de casitor
Lipirea firului de suport
Plăcuțe
Tăierea lingoului
Plăcuță șlefuită prin polizare și chimic
Prelucrarea suprafeței
Plăcuțe tăiate la forma dorită
Obținerea plăcuțelor
Lipirea cristalului de suport
Acordarea contactului și electroformarea
Încapsularea și vopsirea
Ansamblarea dispozitivului
Crearea joncțiune p-n
Măsurarea parametrilor
Marcare
Controlul de calitate

Fig. 8.14

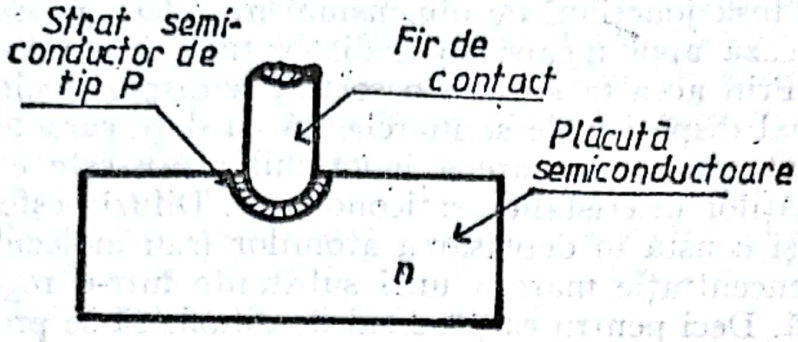


Fig. 8.15

semiconductoare, pe care o presupunem de tip *n* (de exemplu, germaniu de tip *n*). Acest fir poate fi din bronz fosforos sau din alt material ce conține atomi de cupru. Vîrful firului se așează în punctul în care proprietățile de redresare sînt optime. Această operație se numește acordare și ea poate fi realizată prin vizualizarea caracteristicii intensitate—tensiune pe osciloscop. Se trece apoi un impuls de curent puternic, de cîțiva amperi, prin contactul plăcuță semiconductoare — fir conductor, care produce o încălzire locală puternică. Vîrful firului se va topi parțial, formînd o picătură de topitură în punctul de contact ales (fig. 8.15). Atomii de cupru vor difuza în plăcuțe semiconductoare de tip *n*, formînd un strat semiconductor de tip *p*. Acest proces se numește electroformarea joncțiunii. Atomii de cupru difuzați produc nivele acceptoare situate în apropierea marginei superioare a zonei de valență.

Calitatea joncțiunii *p-n* depinde de proprietățile materialului semiconductor, de calitatea contactului fir-plăcuță, precum și de temperatură la care are loc formarea contactului. Deosebit de importantă este presiunea de contact a firului. Dacă presiunea de contact este prea mare suprafața contactului este prea mare și atunci curentul invers al joncțiunii are valori mari, lucru nedorit în practică. Dacă presiunea este prea mică, contactul este slab. De obicei firul de contact este ascuțit la capătul ce vine în contact cu plăcuța semiconductoare, asigurîndu-se o suprafață de contact de cîțiva microni. O atenție deosebită trebuie acordată purității firului electrod, care trebuie să conțină atomi de impurități de un singur fel.

Metoda descrisă anterior se numește metoda alierii punctuale. Există și alte metode, cum ar fi alierea cu pastilă, în cadrul cărora o pastilă mică (sferică) de substanță impurificatoare (In, Al) se așează pe suprafața plăcuței semiconductoare de tip *n*. Prin încălzire într-un cuptor special cu atmosferă de gaz inert, pînă la 400—500°C, se produce topirea pastilei și, local, a semiconductorului, formîndu-se un aliaj ce ajunge la saturație. Prin răcire lentă, ansamblul recristalizează, obținîndu-se o joncțiune monocristalină *p-n*. Cu această metodă nu

Scanned with OKEN Scanner

se pot obține însă joncțiuni de dimensiuni mici (cu grosimi de ordinul 10 μm). Urmează apoi încapsularea dispozitivului și măsurarea parametrilor săi. Prin aceasta se face o sortare a dispozitivelor după calitățile lor. Final dispozitivele se marchează cu date caracteristice.

O altă metodă de formare a joncțiunilor *p-n* este cea prin difuzarea impurităților în cristalul semiconductor. Difuzia este un fenomen de transport și constă în deplasarea atomilor (sau moleculelor) dintr-o regiune cu concentrație mare a unei substanțe într-o regiune cu concentrație mică. Deci pentru ca procesul de difuzie să se producă trebuie să existe un gradient de concentrație (a impurităților, de exemplu) Fenomenul este caracterizat de un coeficient de difuzie, D a cărui dependență de temperatură are forma

$$D = D_0 e^{-W_a/kT}$$

unde D_0 este o constantă caracteristică materialului semiconductor și atomului de impuritate, iar W_a este energia necesară pentru pătrunderea atomilor de impuritate în rețeaua semiconductorului.

Metoda difuziei constă în următoarele: pe o plăcuță de semiconductor de un anumit tip (*p* sau *n*) se depune un strat din substanța impurificatoare, aleasă astfel încît să creeze conductibilitatea de tip opus. De regulă acest strat se depune prin evaporare termică în vid. Semiconductorul este adus la temperaturi de 150—200°C, deci sub temperatura de topire a siliciului sau germaniului.

Prin difuzie, atomii de impurități pătrund în rețeaua semiconductorului „suport". Adîncimea de pătrundere a atomilor de impurități, adică adîncimea la care se formează joncțiunea, este funcție de temperatura la care are loc procesul și de durata tratamentului termic. Calitatea joncțiunii *p-n* obținută prin difuzie este determinată de starea de curățenie a semiconductorului, de calitatea impurității, de protecția suprafeței semiconductorului etc.

Prin metoda difuziei se pot obține straturi impurificate cu grosimi de 0,2—0,3 μm. În plus, această metodă nu necesită o separare prealabilă a plăcuțelor de cristal, ceea ce permite obținerea unei adîncimi constante a joncțiunii pe toată suprafața cristalului (tehnologie planară). Ulterior cristalul se taie în plăcuțe, obținîndu-se joncțiuni *p-n* identice. Folosind măști convenabile se pot crea joncțiuni *p-n* numai în anumite regiuni dorite ale suprafeței cristalului. Pentru obținerea unor dispozitive pentru înaltă frecvență cu acțiune rapidă, sînt necesare dimensiuni foarte mici ale acestor regiuni, dificil de realizat pe cale mecanică. Ele se obțin însă ușor cu măști obținute prin fotolitografie.

Trebuie subliniat că în cadrul acestei metode orientarea cristalografică a plăcuțelor este esențială, nefiind admisă o eroare mai mare de 1—2° în determinarea ei. Plăcile folosite trebuie să fie plan paralele,

Scanned with OKEN Scanner

nefiind admise decît abateri de ± 1 μm de la planeitate. Micronervurile suprafeței prin care se produce difuzia nu trebuie să fie mai mari de $\pm 0{,}1$ μm. Dacă prin tăiere cu un disc de diamant aceste condiții nu sînt asigurate, urmează prelucrarea suprafețelor prin șlefuire, polizare și corodare chimică. Apoi se spală plăcile prelucrate în solvenți organici, acizi și apă pentru a se îndepărta murdăriile și oxizii de pe suprafața lor. Plăcile trebuie supuse apoi operațiilor următoare cît mai repede, pentru a nu se produce contaminarea lor din nou. Păstrarea și transportul lor trebuie făcute numai în incinte ermetice.

Formarea unui strat de oxid pe suprafața unei plăcuțe semiconductoare este avantajoasă. Acest strat este puternic legat de cristal și împiedică pătrunderea unor elemente de impurități în el. Prin metoda fotolitografiei se pot forma „ferestre" în acest strat, de geometrie dorită, prin care să se realizeze apoi difuzia impurităților și formarea joncțiunilor în acele regiuni. Pe această cale se poate forma o succesiune de straturi de conductibilități diferite la adîncimi diferite.

În tehnologia planară depunerea contactelor este relativ simplă. Pe suprafața semiconductorului format se depune un strat metalic, folosind măști de formă dorită. Straturile metalice furnizează contactele dorite cu semiconductorul și pentru consolidarea lor se face un tratament termic. După formarea contactelor pe o față, se curăță și cealaltă față de murdărie și oxizi și se metalizează. Prin metalizare se obține cel de al doilea contact, dar trebuie avut grijă ca metalul ales să nu determine un efect de redresare la contactul cu semiconductorul respectiv.

Prin tehnologia planară se pot obține simultan mai multe dispozitive semiconductoare. De exemplu, dintr-o plăcuță cu diametrul de 50 mm se pot obține pînă la 7 000—8 000 de diode sau tranzistori. Toate acestra au parametri foarte apropiați între ei, lucru avantajos din punct de vedere al producției.

Pe lîngă tehnologia planară, în ultimii ani s-a dezvoltat și metoda implantării ionice în semiconductori. Aceasta prezintă o înaltă precizie în poziționarea joncțiunilor p-n și are ciclul tehnologic scurt, fiind în multe cazuri mai avantajoasă decît cea planară.

8.6. CONVERSIA FOTOVOLTAICĂ A ENERGIEI SOLARE

În ultimele două decenii s-a acordat o deosebită atenție posibilității de generare a energiei electrice prin conversia directă a energiei solare. Această conversie se realizează prin mai multe căi: conversie

Scanned with OKEN Scanner

fotovoltaică, conversie fotoelectrochimică, conversie termoelectronică, conversie termoionică etc. Conversia directă este deosebit de avantajoasă, dat fiind obținerea directă a energiei electrice. Dacă se va reuși, în viitor, ca energia produsă să aibă și un cost redus, atunci acest mod de utilizare a energiei solare va deveni dominant. Pentru realizarea acestui din urmă deziderat, va trebui ca tehnologiile utilizate să se bazeze pe materiale ieftine și abundente pe pămînt, să nu implice folosirea unor materiale de înaltă puritate, cu structură cristalină și să fie ușor de prelucrat industrial, prin extinderea tehnologiilor prezente.

Dintre procesele de conversie directă enumerate mai sus cel mai folosit în prezent este cel bazat pe conversia fotovoltaică, identificîndu-se aproape cu conversia directă. Dispozitivele de conversie respective sînt așa numitele *celule solare*, adică dispozitive semiconductoare care transformă radiația solară în energia electrică prin efect fotovoltaic.

În acest capitol se vor prezenta cîteva tipuri mai importante de celule solare precum și unele metode de obținere și folosire a acestora.

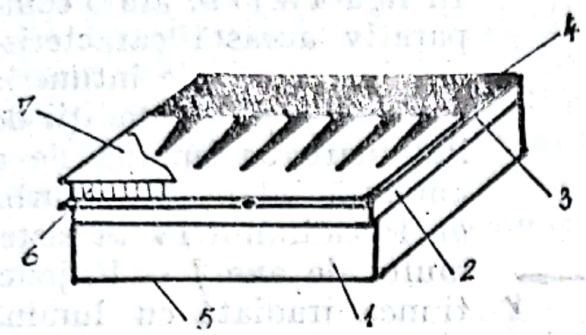
8.6.1. PRINCIPIUL DE FUNCȚIONARE ȘI CARACTERISTICILE UNEI CELULE SOLARE

Toate celulele solare au același principiu general de funcționare. Anume, toate implică un strat semiconductor, denumit bază, pe una din fețele căruia se aplică un contact chimic, iar pe cealaltă față creîndu-se o barieră de potențial prin formarea unei joncțiuni p-n cu același material semiconductor (homojoncțiune), a unei bariere Schottky cu un strat subțire metalic, ori a unei heterojoncțiuni cu un alt material semiconductor. Pe această a doua față se realizează apoi un contact în formă de grilă (sau „pieptene") pentru a avea un contact cu rezistență serie cît mai mică și în plus pentru a permite ca cea mai mare parte a radiației solare să pătrundă în celulă. În scopul eliminării pierderilor de energie solară incidentă se aplică peste grilă un strat transparent antireflectant. În sfîrșit, pentru ca întregul dispozitiv să fie protejat față de agenții externi, se realizează o încapsulare a acestuia în carcase de sticlă sau materiale plastice transparente.

În figura 8.16 se prezintă schema unei celule solare cu joncțiune p-n, indicîndu-se părțile componente descrise mai sus.

În iluminarea joncțiunii cu fotoni a căror energie este mai mare decît lărgimea ΔW_a a zonei interzise a semiconductorului folosit, se generează perechi de fotopurtători electron-gol. Dacă distanța de la punctul de generare pînă la joncțiunea p-n este mai mică decît lungimea de difuzie (L_n sau L_p) a fotopurtătorilor atunci aceștia pot ajunge

Scanned with OKEN Scanner



1 — baza-semiconductor de tip p
2 — strat semiconductor de tip n pentru formarea joncțiunii
3 — strat transparent antireflectant
4 — grila („pieptene") metalică
5 — contact
6 — strat adeziv transparent
7 — strat de sticlă pentru protecție

Fig. 8.16

prin difuzie pînă la joncțiune. Aici există o barieră de potențial și un cîmp intern E_j care separă fotopurtătorii, electronii fiind antrenați în regiunea n, iar golurile în regiunea p. Ca urmare cele două regiuni se încarcă negativ și respectiv pozitiv și deci la capetele joncțiunii apare o diferență de potențial V_{0c}, numită *tensiune fotoelectromotoare*. Tensiunea V_{0c} se mai numește tensiune fotovoltaică și reprezintă tensiunea măsurată în circuit deschis (în gol). De aceea se folosește — cel mai adesea — denimirea de tensiune la circuit deschis — pentru V_{0c}.

În regim de scurtcircuit, tensiunea la bornele celulei este nulă, iar densitatea curentului în circuitul extern este maximă, fiind notată cu J_{sc} și denumită *densitatea curentului de scurtcircuit*.

Fotocurentul are același sens cu curentul „invers" al joncțiunii $p \rightarrow tn$, în timp ce tensiunea fotoelectrică care ia naștere prin iluminare corespunde ca sens unei polarizări directe a celulei. Aceasta are ca rezultat apariția unui curent de injecție, direct prin joncțiune, de sens contrar fotocurentului. Prin urmare, densitatea de curent total prin celulă va fi dată de ecuația semiempirică a unei diode, din care se scade curentul de iluminare J_{Lc}

$$J = J_0 \left(e^{qV/AkT} - 1\right) - J_L \qquad (8.17)$$

unde J_0 este densitatea curentului invers de saturație, q este sarcina electrică a fotopurtătorilor, iar A este un factor ce variază între 1 și 2 și joacă rolul unui factor de calitate pentru joncțiune. Cînd recombinarea are loc în afara stratului de baraj al joncțiunii $A = 1$, iar cînd recombinarea are loc numai în stratul de baraj $A = 2$. Trebuie subliniat că în analiza anterioară se presupune că avem de-a face cu o joncțiune ideală de tip Shockley.

Dacă se reprezintă grafic dependența $J = J(V)$ dată de legea (8.17) se obține o curbă numită caracteristică $J - V$ sau caracteris-

Scanned with OKEN Scanner

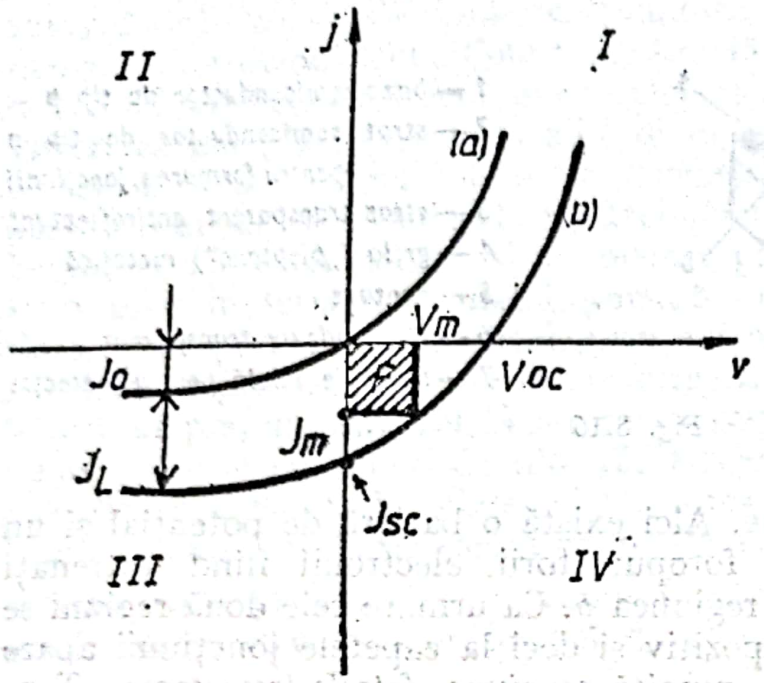


Fig. 8.17

tică voltamperică a celulei. În figura 8.17 se arată comparativ această caracteristică în condiții de întuneric (curba *a*) și în condiții de iluminare cu lumină de o anumită intensitate (curba *b*). În cadranul IV al sistemului de axe $J - V$, joncțiunea iradiată cu lumină se comportă ca un generator electric.

Tensiunea în circuit deschis, V_{0c}, corespunde condiției $J = 0$ (fig. 8.17) și din relația (8.17) rezultă atunci

$$V_{0c} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_L}{J_0} + 1\right). \quad (8.18)$$

Densitatea curentului de scurt circuit se deduce din legea (8.17) impunînd condiția $V = 0$

$$J_{sc} = -J_L. \quad (8.19)$$

Cu aceasta relația (8.18) se poate retranscrie sub forma

$$V_{0c} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{|J_{sc}|}{J_0} + 1\right). \quad (8.20)$$

Pentru a obține valori mari pentru V_{0c} este deci necesar să se mențină J_0 la alori cît mai mici. În cazul siliciului aceasta se realizează printr-o dopare puternică și asigurînd un timp de viață mare fotopurtătorilor. S-au realizat în acest fel celule cu Si pentru care $V_{0c} = 0{,}64$ V și chiar mai mult.

După cum rezultă din formula (8.20), tensiunea în circuit deschis V_{0c}, este atît mai mare cu cît densitatea curentului de scurtcircuit este mai mare și cu cît densitatea curentului invers de saturație este mai mică. Aceasta din urmă este cu atît mai mică cu cît concentrația n_i a purtătorilor intrinseci este mai mare (adică cu cît lărgimea ΔW_a a zonei interzise este mai mare). Dar această cerință este în contradicție cu cerința de densitate de curent de scurtcircuit mare, care necesită o valoare cît mai mică pentru ΔW_a. În practică se realizează un com-

Scanned with OKEN Scanner

promis între obținerea unui curent de scurtcircuit mare și o tensiune în circuit deschis mare.

Densitatea de putere maximă, P_{max}, ce poate fi extrasă de la o celulă solară corespunde patrulaterului de arie maximă ce poate fi înscris sub caracteristica $J - V$ în cadranul IV (fig. 8.17), adică $P_{max} = J_m V_m$. Ea are o valoare mai mică decît densitatea de putere disponibilă $J_{sc} V_{0c}$.

Se definește atunci un factor de umplere sau factor de formă prin relația

$$F = \frac{P_{max}}{J_{sc} \cdot V_{0c}}. \tag{8.21}$$

Acest factor atinge valori de 0,8 — 0,85 la celule solare din Si și GaAs și de aproximativ 0,65 la cele din CdS — Cu_2S.

O altă caracteristică importantă a unei celule solare o constituie randamentul de conversie, η, definit prin relația

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} V_{0c} F}{P_{in}}, \tag{8.22}$$

unde P_{in} este densitatea de putere a radiației solare incidente pe celulă. Obținerea unor randamente de conversie ridicată implică deci realizarea unor valori cît mai mari pentru mărimile J_{sc}, V_{0c} și F, pentru o densitate de putere incidentă dată.

8.6.2. CELULE SOLARE PE BAZĂ DE SILICIU

Celulele solare din Si sînt cele mai răspîndite în prezent, date fiind avantajele pe care acestea le prezintă: abundența materialului primar pe Pămînt, tehnologii de producere bine puse la punct, randament de conversie relativ mare etc. Ele prezintă însă și dezavantaje dintre care amintim: complexitatea și costul ridicat al tehnologiei bazate pe monocristale de Si, sau faptul că nu pot funcționa la concentrarea puternică a radiației solare (care este de dorit în vederea reducerii suprafeței totale a bateriilor solare). Prețul materiei prime este, practic, neglijabil față de cel al monocristalului de siliciu și mai ales al plachetelor tăiate din care se realizează celulele. Grosimea actuală a plachetelor (300 μm) este impusă de posibilitățile de tăiere mecanică, operație în care se pierde pînă la 50% din materialul monocristalin. Așadar, pentru obținerea unui cost scăzut pentru celulele solare din Si se impune trecerea la folosirea directă a materiei prime sau chiar a fazei policristaline.

Scanned with OKEN Scanner

S-au propus diferite metode de obținere directă a monocristalelor în formă de panglică din Si topit. Una dintre ele este cunoscută sub denumirea de metoda creșterii în formă definită, și permite realizarea unei panglici cu dimensiuni date (panglică EFG) prin tragere printr-o formă de grafit cu profil corespunzător, intercalată între topitură și interfața de creștere. S-au obținut astfel panglici de siliciu cu lățimea de 2 cm, lungimea de 40 cm și grosimea de 0,3—0,5 mm, la o viteză de 2 cm/min. Principalul dezavantaj, al acestei tehnologii îl constituie apariția unui număr mare de defecte cristaline. Este dificil să se mențină constante dimensiunile panglicii și ca urmare celulele obținute pe această cale au comportare diferită la mijloc și la extremități.

O a doua metodă este cea a obținerii unei pînze dendritice (panglică Web). Dacă se creează condiții corespunzătoare pentru ca partea superioară a unei topituri de siliciu să fie lichid suprarăcit, atunci apare un proces de creștere rapidă de dendrite foarte subțiri. Pentru a obține o panglică se trag simultan două dendrite separate, care antrenează între ele o peliculă de siliciu topit. Prin solidificarea acesteia se obține o panglică monocristalină foarte subțire, de bună calitate, de lățime 5 cm și grosime 100—200 μm.

În tabelul 8.2 se dau valorile caracteristicilor celor mai bune celule solare obținute prin cele două metode enumerate anterior. Din compararea acestor valori rezultă că tehnologia obținerii pînzelor dendritice este promițătoare și se speră să se obțină o reducere însemnată a costurilor pe această cale, cu toate că ea este ceva mai scumpă decît cea clasică și procesul este mai greu de controlat.

Tabelul 8.2

Parametrul	Panglică EFG	Panglică Web
J_{sc} (mA/cm²)	30,2	35,0
V_{oc} (V)	0,57	0,55
P_{max}(mW/cm²)	10,8	14,5
η(%), în condiții AMO	39,0	10,7
F	0,737	0,735

În prezent se disting două direcții principale către care sînt orientate cercetările privind celulele solare cu siliciu: una este cea care vizează obținerea unor celule solare de randament mare (posibil la un cost mai mare) și cealaltă care vizează producerea unor celule cît mai ieftine (probabil cu un randament mai scăzut). Obținerea unor celule cu randament ridicat a demarat acum cîțiva ani, prin realizarea așa numitelor „celule violet" care utilizează joncțiuni cu strat de

Scanned with OKEN Scanner

baraj la adîncimi mici și concentarții de suprafață reduse pentru a micșora recombinarea de suprafață care reduce drastic fotocurentul. Valoarea fotocurentului a fost mărită recent prin texturarea suprafeței celulei (fig. 8.18) și prin folosirea unui strat antireflectant de Ta_2O_5. În acest fel pierderile de energie solară incidentă prin reflexie au fost reduse la 3% și corespunzător s-au obținut celule cu curent de scurt-circuit de 46 mA/cm².

Reducerea costului se încearcă în prezent a se realiza prin micșorarea costului de prelucrare a celulelor convenționale, prin automatizarea procesului de producere, prin folosirea heterojoncțiunilor sau a barierelor Schottky. În continuare se vor face unele referiri la ultimile două posibilități.

Celulele cu heterojoncțiuni se realizează prin depunerea unui material cu zonă interzisă largă, cum ar fi SnO_2, In_2O_3, CdSm, GaP etc., pe un substrat de Si de tip *n* sau *p*. Un astfel de material acționează ca o „fereastră" permițînd trecerea aproape în întregime a luminii în Si. Radiațiile cu lungimi de undă mici sînt absorbite în stratul de interfață din Si determinînd creșterea răspunsului în domeniul violet. Radiațiile cu lungimi de undă mari aduc contribuții dacă lungimea de difuzie a purtătorilor din Si este mare. Materialele ca SnO_2 și In_2O_3 sînt ieftine și ușor de depus pe Si, astfel încît se speră că prin folosirea lor se vor realiza celule solare de costuri mici. Astfel, s-au realizat celule solare ieftine cu eficiențe de 9,9% prin depunerea unui strat de SnO_2 pe Si de tip *n*.

În ceea ce privește barierele Schottky, acestea se obțin prin depunere, de obicei prin evaporare în vid, a unui strat metalic subțire (75—150 Å), de exemplu din Au, Ag, Cr, Cu, Al etc., pe un substrat de Si. În plus, între metal și Si se interpune un strat de oxid, cu grosimea de 10—20 Å. Aceasta are ca efect creșterea tensiunii în circuit deschis prin micșorarea curentului de întuneric, fără a afecta fotocurentul. De exemplu, s-au realizat celule solare cu barieră Schottky de tipul Al-oxid-Si *p*, cu eficiența de 8% (în condiții AM1), cu fotocurenți de 26 mA/cm² și tensiunea în circuit deschis de 0,45 V.

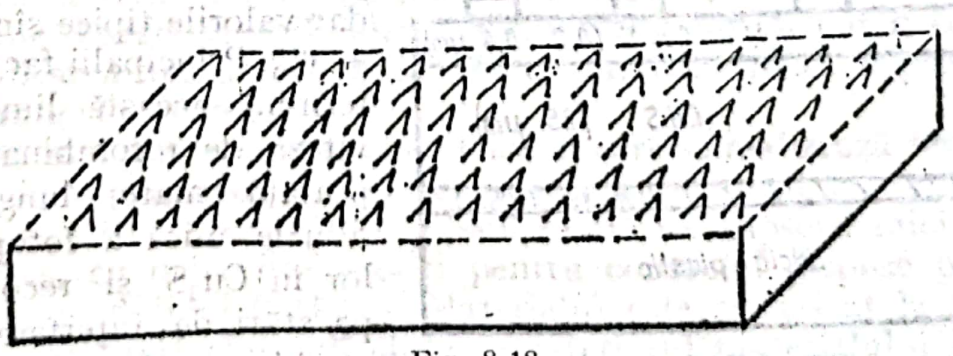


Fig. 8.18

Scanned with OKEN Scanner

8.6.3. CELULE SOLARE PE BAZĂ DE SULFURĂ DE CADMIU (CdS)

Celulele solare pe bază de sulfură de cadmiu (CdS) prezintă avantajul unui cost mic, dat fiind că procesul de producere este ieftin și în plus materialul folosit are un cost relativ mic. Principalele dezavantaje ale acestor felule le constituie eficiența lor redusă și faptul că necesită multe operații pentru asigurarea stabilității lor.

Dintre celulele solare cu CdS, mai mult studiate sînt acelea care au heterojoncțiune de tipul CdS — Cu_2S. În figura 8.19 se prezintă schematic o astfel de celulă. Pe un substrat de plastic sau sticlă se depune un strat de contact electric din Zn, oxid de indiu, sau Cd_2SnO_4. Apoi, se depune prin evaporare în vid, un strat de CdS de grosime aproximativ 25 μm și structura astfel obținută se introduce într-o soluție de CuCl, la temperatura de 80—100°C. Se menține acest proces timp de cîteva zeci de secunde pînă la cîteva minute, pentru a se forma un strat de sulfură de cupru (Cu_2S) de grosime 0,2—0,4 μm în CdS. Apoi se supune sistemul obținut unui tratament termic la temperaturi de 200—250°C, timp de cîteva minute pînă la cîteva ore. În acest fel crește fotosensibilitatea celulei și se îmbunătățesc proprietățile ei electrice.

Pentru asigurarea stabilității se depune un strat de Cu, cu grosimea de 100—150 A pe suprafața de Cu_2S. Acest strat de Cu este supus apoi unui tratament termic (180°C, 10—20 minute, în aer) ceea ce conduce la formarea unui strat de Cu_2O. Acesta din urmă reduce foarte mult viteza de recombinare de suprafață.

O atenție deosebită trebuie acordată faptului că apa și oxigenul atacă stratul Cu_2S, modificîndu-i structura. De aceea aceste celule se încapsulează între plăcile de sticlă sau se mențin tot timpul într-o atatmosferă de N_2 (în cazul efectuării unor studii pe ele).

Principalul neajuns al celulelor solare CdS-Cu_2S îl constituie însă eficiența lor mică. Cea mai mare valoare obținută pînă în prezent pentru eficiență a fost de 8,3%, dar valorile tipice sînt de 5—6%. Principalii factori ce determină această limitare sînt viteza de recombinare de suprafață mare, lungimea de difuzie mică a fotopurtătorilor în Cu_2S și recombinarea pe stări de interferență. Recombinarea de suprafață poate

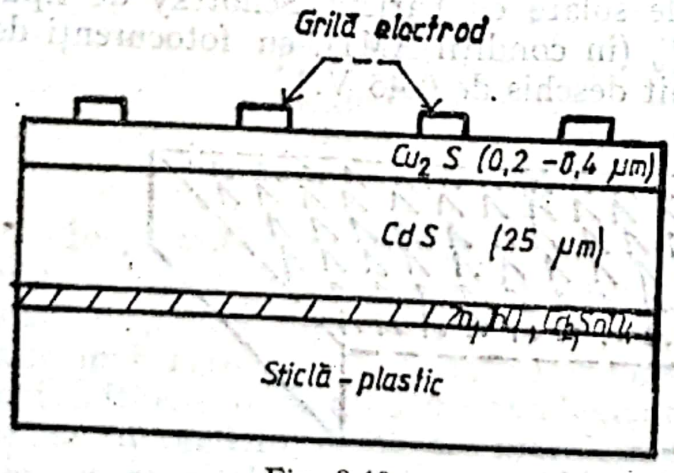


Fig. 8.19

fi redusă prin formarea unui strat de Cu_2O pe suprafața celulei. Recombinarea de volum, care este puternică în cazul unor lungimi de difuzie mici, se poate reduce prin menținerea stratului de Cu_2S la o grosime mai mică decît lungimea de difuzie (care este aproximativ de 0,2—0,3 μm). Recombinarea pe stările de suprafață este mai mică atunci cînd densitatea acestora este mai mică. Dar această densitate este fixată în cea mai mare măsură de gradul de „potrivire" (sau de compatibilitate) a rețelelor de Cu_2S și CdS. Dacă se înlocuiește stratul de CdS printr-un aliaj de tipul $Cd_{1-x}Zn_xS$ atunci se obține o „potrivire" mai bună a rețelelor și ca urmare numărul de stări de interfață este mai mic. Un efect asemănător îl are înlocuirea stratului de Cu_2S prin InP. De exemplu, s-au obținut celule solare prin creșterea de monocristale de InP pe un substrat de CdS, cu tensiunea în circuit deschis de 0,72V, curenți de scurt-circuit de 25 mA/cm² și eficiențe de 12,5%.

Este posibil ca celulele cu heterojoncțiuni de tipul InP-CdS și CdTe-CdS să fie mai eficiente decît cele de tipul Cu_2S-CdS și în plus să înlăture multe din deficientele acestora din urmă. Acest lucru rămîne însă de demonstrat prin experimente viitoare.

8.7. TERMISTORI

8.7.1. FORMA ȘI DIMENSIUNILE

Termistorii sînt semiconductori realizați din materiale ceramice prin sinterizarea unor amestecuri de oxizi metalici cum ar fi manganul, nichelul, cuprul, fierul și uraniul. Deși aceste materiale sînt cunoscute de foarte multă vreme, tehnica de producere a termistorilor s-a dezvoltat numai în ultimii 30 ani.

Termistorii pot fi numiți și „rezistori termici" sau rezistori care au un coeficient de variație cu temperatura negativ, de valoare mare. Cînd temperatura crește, rezistența descrește și invers. Această comportare este opusă celei din cazul metalelor. În prezent există metode de realizare a termistorilor de mare stabilitate și cu caracteristici reproductibile. Caracteristicile electrice ale termistorilor pot fi controlate prin modificarea tipului de oxid folosit, a condițiilor fizice de producere și a configurației lor geometrice.

Există mai multe forme geometrice în care se realizează termistorii: picătură, în sticlă, disc, rondea, bară etc. Termistorii în formă de picătură, (fig. 8.20, a), se realizează sub formă de elipsoizi mici din materialul ales, cu două fire subțiri pentru contacte, dispuse paralel la o distanță de ordinul 0,03 cm. Materialul este sinterizat la temperaturi înalte și firele sînt introduse în interiorul materialului pentru a realiza un contact electric bun. Picăturile astfel obținute se pot acoperi

Scanned with OKEN Scanner

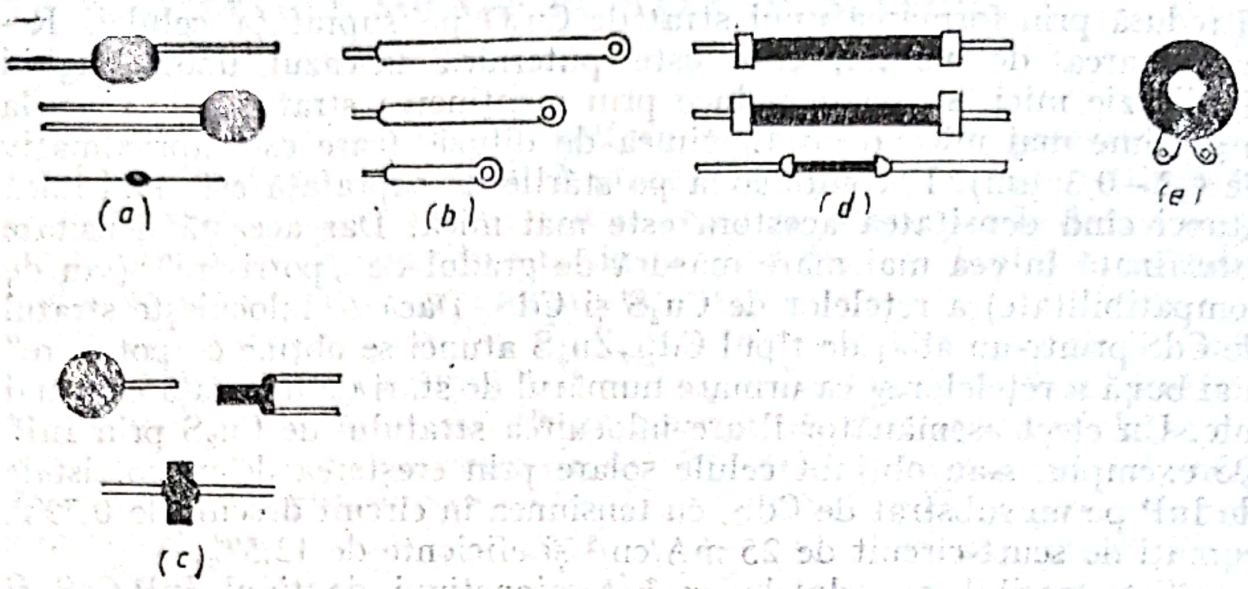


Fig 8.20

cu un strat de sticlă pentru protecție sau pot fi introduse într-un balon umplut cu gaz. Rezistența acestor termistori variază de la 10 Ω pînă la 100 MΩ, avînd diametre de la 0,02 cm pînă la 0,15 cm.

Termistori în sticlă pot fi tot niște elipsoizi, introduși în tuburi de sticlă (fig. 8.20, b) cu diametrul de ordinul 0,3 cm și lungimea de 0,5—5 cm. Termistorii în formă de disc (fig. 8.20, c) se obțin prin presarea materialului într-o matriță de formă dorită. Apoi probele sînt sinterizate și acoperite cu un strat conductor pe cele două fețe, de exemplu din argint. Discurile standard au diametrul între 0,015—0,25 cm și grosimea de ordinul 0,025—0,6 cm. Rezistența acestor termistori poate fi cuprinsă între 1 Ω și 1 MΩ.

Termistorii în formă de bare (fig. 8.20, d) se realizează ca niște cilindri cu diametrul între 0,012—0,5 cm și lungimi de 1,5—5 cm. Aceștia au rezistențe între 1 kΩ și 150 kΩ și prezintă avantajul că se pot obține ușor valori mari ale rezistenței cu tehnologii simple.

Termistori în formă de rondele (fig. 8.20, e) sînt ca niște discuri, dar avînd realizate orificii în centrul lor. Mai multe astfel de rondele pot fi înseriate prin „lipire" între ele. Diametrul lor standard este de ordinul 2 cm.

8.7.2. CARACTERISTICA REZISTENȚĂ-TEMPERATURĂ (R-T)

Termistorii sînt caracterizați deobicei prin rezistența lor la 25°C. Totuși între termistori de aceeași rezistență pot exista deosebiri în ceea ce privește modul de variație al acesteia cu temperatura. În prezent

se realizează și seturi de termistori cu aceeași rezistență și aceeași caracteristică R-T. Rezistența unui termistor dat este o funcție numai de temperatura absolută. Deoarece energia electrică disipată în termistor îl va încălzi peste temperatura ambiantă și rezistența sa se va micșora, trebuie ca prin testări să se determine acele puteri care nu conduc la variația temperaturii acestuia. Rezistența măsurată în aceste condiții (adică la putere disipată nulă) se notează cu R_0.

Expresia matematică de legătură între rezistență și temperatura absolută a unui termistor este de forma

$$\frac{R_0(T_1)}{R_0(T_2)} = e^{\beta\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)} \tag{8.23}$$

unde β este o constantă caracteristică materialului din care este realizat termistorul. De regulă constanta β are valori de ordinul 2000—5000. Coeficientul termic al rezistenței, α_T, are expresia

$$\alpha_T = \frac{1}{R_T}\frac{\mathrm{d}R_T}{\mathrm{d}T}, \quad [\alpha_T]_{SI} = \Omega/\Omega/°\mathrm{C}. \tag{8.24}$$

Comparînd (8.23) cu (8.24) se observă că α_T are aproximativ expresia

$$\alpha_T = -\frac{\beta}{T^2}. \tag{8.25}$$

În practică α_T se exprimă în procente la sută pe grad Celsius (%/°C); pentru termistori α_T are valoarea de ordinul $-5{,}8\%/°\mathrm{C}$, în timp ce pentru platină (rezistor obișnuit) $\alpha_T \simeq 0{,}36\%/°\mathrm{C}$.

Mărimea α_T nu este constantă ci variază cu temperatura: ea este o măsură a sensibilității termistorilor la variațiile de temperatură. Valoarea lui α_T crește la scăderea temperaturii și invers. În figura 8.21 se arată, calitativ, variația rezistenței unui termistor cu termperatura și pentru comparație aceeași variație în cazul unui rezistor obișnuit. Se observă că termistorul prezintă o variație mult mai mare decît rezistorul, între aceleași temperaturi.

8.7.3. CARACTERISTICA TENSIUNE-CURENT

Dacă tensiunea aplicată la capetele unui termistor are valori mici, atunci curentul determinat de ea este mic și nu produce o cantitate de căldură sesizabilă. În aceste condiții este valabilă legea lui Ohm și deci curentul prin termistor este proporțional cu tensiunea aplicată. Atunci cînd tensiunea aplicată crește în valoare, căldura dezvoltată în termistor

Scanned with OKEN Scanner

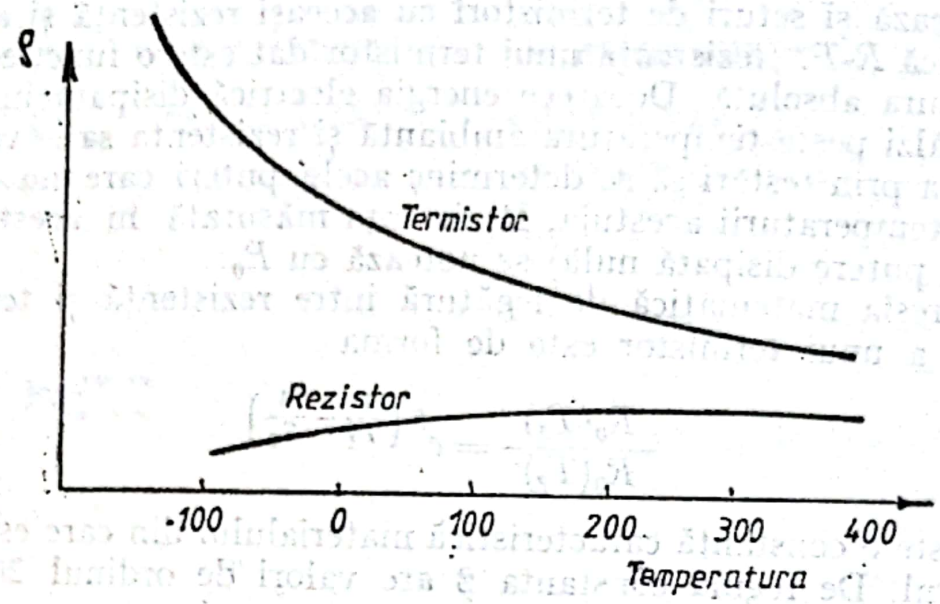


Fig. 8.21

devine apreciabilă şi determină o creştere a temperaturii sale peste cea a mediului înconjurător. Ca urmare rezistenţa termistorului scade şi curentul ce o străbate este mai mare. În figura 8.22 se arată modul de variaţie a intensităţii curentului cu tensiunea aplicată pentru un

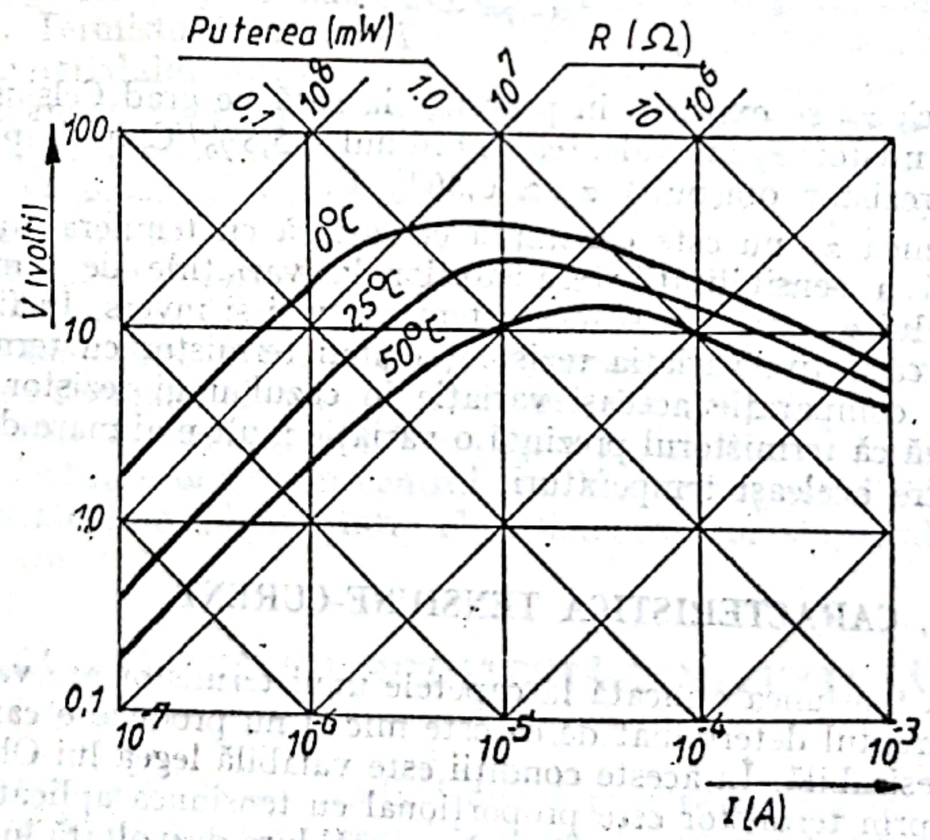


Fig. 8.22

Scanned with OKEN Scanner

termistor care are $R_0 = 5{,}4$ MΩ. Din figură se observă că tensiunea la bornele termistorului crește o dată cu creșterea curentului pînă ce atinge un maxim, după care prezintă o scădere. În această porțiune termistorul are o rezistență negativă. Astfel, rezistența unui termistor este o funcție de puterea disipată pe el, cu condiția ca puterea să fie suficient de mare pentru a produce o creștere considerabilă a temperaturii sale (cu mult peste cea a mediului ambiant). În condiții normale de lucru, temperatura unui termistor poate crește pînă la 200—300°C, iar rezistența sa poate să scadă de peste 1000 ori din valoarea sa la curenți foarte mici.

8.7.4. CARACTERISTICA INTENSITATE-TIMP ($I - t$)

Dacă se aplică o tensiune unui termistor înseriat cu un rezistor obișnuit, atunci prin circuit va trece un anumit curent. Dacă tensiunea are o valoare suficient de mare, atunci căldura generată în termistor va determina scăderea rezistenței sale deci creșterea curentului ce îl străbate. Corespunzător temperatura termistorului crește și rezistența sa se micșorează. Acest proces va continua pînă ce termistorul atinge temperatura maximă posibilă la puterea disponibilă în circuit. În acest moment se atinge starea staționară. Trebuie subliniat că timpul după care se ajunge la starea staționară este o funcție de masa termistorului, de valoarea rezistenței înseriate cu el și de tensiunea aplicată.

În figura 8.23 se arată caracteristicile $I - t$ pentru un termistor la cîteva tensiuni diferite aplicate acestuia. Se observă că printr-o

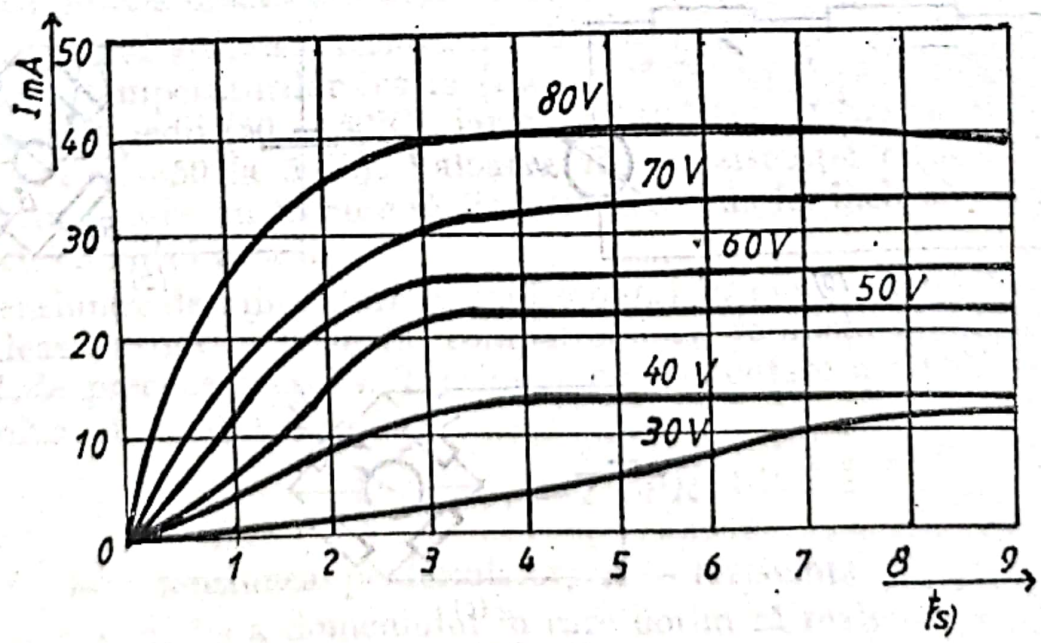


Fig. 8.23

alegere convenabilă a termistorului și a circuitului aferent, se poate realiza un timp de ajungere la starea staționară de la cîteva milisecunde pînă la cîteva minute. Acest lucru este important în anumite aplicații, unde sînt necesare anumite timpuri de răspuns al termistorilor.

8.7.5. APLICAȚIILE TERMISTORILOR

a) *Măsurarea temperaturii.* În figura 8.24, a se arată cel mai simplu circuit pentru măsurarea temperaturii cu ajutorul unui termistor. Circuitul constă dintr-o baterie B, un termistor, T, un microampermetru (μA) și un potențiometru P. Prin R_L s-a notat rezistența firelor de legătură. Atunci cînd temperatura mediului în care este plasat termistorul se modifică, rezistența sa variază și curentul prin microampermetru variază în funcție de temperatură. Se poate etalona microampermetrul astfel încît indicațiile sale să reprezinte direct temperatura. Termistorul se poate dispune la o distanță mare de microampermetru și legăturile se pot realiza din fire de cupru. Deoarece termistorul are rezistența de ordinul 100 000 Ω, micile variații ale rezistenței R_L a firelor de legătură (din cupru) datorită variației mediului ambiant vor fi neglijabile. Dacă tensiunea furnizată de bateria B rămîne constantă, curentul prin circuit va fi determinat numai de temperatura absolută a termistorului. Modificările de lungime a firelor de legătură sau de temperatură a microampermetrului nu vor afecta precizia măsurătorilor.

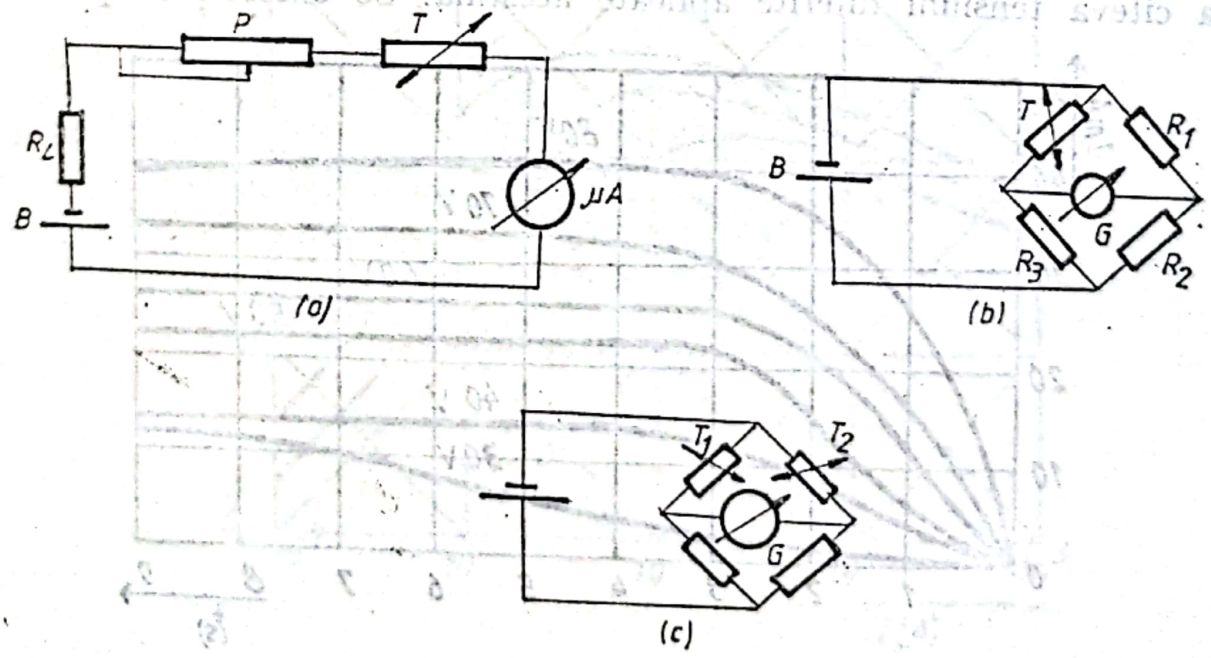


Fig. 8.24

Un circuit mai sensibil pentru măsurarea temperaturii este arătat în fig. 8.24, b; acesta constă dintr-o punte Wheatstone, pe una din laturile ei fiind montat termistorul care va măsura temperatura. Echilibrarea punții se realizează cu un galvanometru G. Cu cît sensibilitatea galvanometrului este mai mare cu atît precizia este mai mare, dar cu atît mai mic este domeniul de temperatură corespunzător scării galvanometrului. În figura 8.24, c se arată un circuit-punte cu doi termistori, care permite să se realizeze măsurători diferențiale de precizie. Dacă cei doi termistori sînt plasați în locuri diferite, dezechilibrul punții va fi funcție de diferența de temperatură dintre cei doi termistori.

Un termistor prezintă o variație a rezistenței de 150—200 Ω pe grad Celsius, valoare care este incomparabil mai mare decît cea a unui rezistor obișnuit (aproximativ 7 Ω/°C la platină). Aceasta permite măsurarea unor variații ale temperaturii de ordinul 0,0005°C. Ca urmare termistorii pot fi folosiți pentru măsurători de precizie și controlul temperaturii. Sistemele corespunzătoare sînt foarte sensibile, stabile, cu acțiuni rapide și foarte simple. Polaritatea sursei de alimentare și lungimea firelor de legătură nu sînt importante. În plus, pentru efectuarea măsurătorilor nu este necesară o temperatură de referință ca în cazul termocuplurilor.

Tensiunea folosită avînd valori mari, nu este necesar să se folosească amplificatoare pentru efectuarea măsurătorilor. Semnalele furnizate de termistorul de măsură pot fi transmise la distanță. De exemplu variația tensiunii la bornele unui termistor este de ordinul 18 mV/°C, adică de aproximativ 450 ori mai mare decît cea furnizată de un termocuplu chromel-alumel care este de 0,04 mV/°C.

În general vorbind, termistorii de 100—500 kΩ se folosesc pentru măsurarea temperaturilor înalte (150—350°C), cei de 2—75 kΩ pentru temperaturi medii (50—150°C), iar cei de 100 Ω — 1 kΩ pentru temperaturi joase (—50 la 50°C). Valoarea R_0 a rezistenței termistorului la temperaturi joase nu trebuie să fie prea mare, astfel încît să fie compatibilă cu circuitul asociat.

Tensiunea de alimentare a unui montaj în punte cu termistor trebuie aleasă astfel încît să fie compatibilă cu termistorul folosit și cu gradul de precizie prescris. Tensiunea de alimentare a punții se poate determina cu relația

$$U = 2U_t = 2\sqrt{PR},$$

unde U_t este tensiunea pe termistor, R — rezistența termistorului la temperatura medie a domeniului în care dorim să realizăm măsurători, iar P este puterea termistorului care asigură precizia impusă. De obicei,

Scanned with OKEN Scanner

în tabele sînt date valorile constantei de dispersie (*D.C.*), care reprezintă puterea disipată de termistor pe grad Celsuis. Dacă un termistor are această constantă egală cu 1 mW/°C și dorim o precizie de măsurare de 0,1°C, atunci se va lua $P = 0{,}1$ mW.

Alegînd convenabil un anumit termistor și montîndu-l lîngă un anumit element al unui circuit sau în circuit, cum ar fi de exemplu o bobină din fir de cupru (fig. 8.25), se poate realiza o compensare aproape totală a modificărilor electrice produse de acel element. De exemplu, în unele cazuri dorim să avem o anumită tensiune de lucru pe un element, oricare ar fi temperatura. De exemplu, rezistența unei bobine cu fir de cupru, în valoare de 4500 Ω poate suferi o variație a rezistenței de pînă la 20% atunci cînd temperatura sa se modifică de la 0 la 60°C. Aceasta înseamnă că rezistența sa devine 5400 Ω. Folosind un termistor se poate reduce această variație la 0,25% adică la o valoare de ± ±(13÷15 Ω).

Principiul fizic al compensării de temperatură cu ajutorul unui termistor este arătat în fig. 8.26. Se observă că în timp ce rezistența bobinei de cupru crește cu temperatura, cea a termistorului scade.

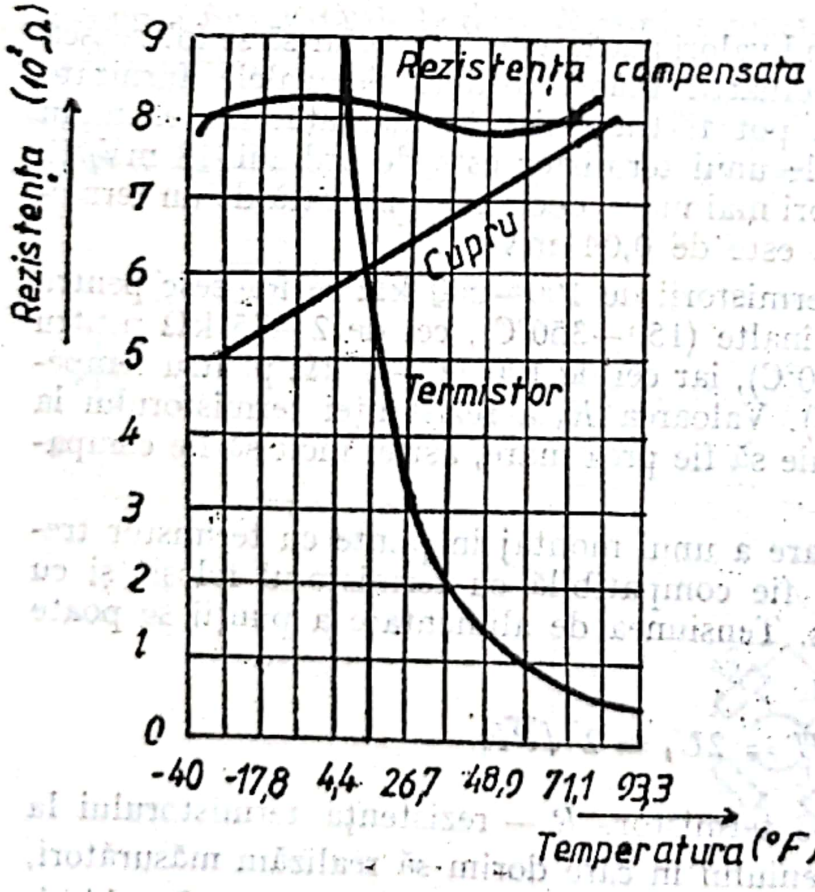


Fig. 8.25

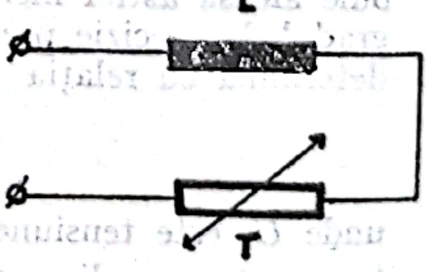


Fig. 8,26

Rezistența celor două elemente înseriate prezintă variații mult mai mici, adică s-a realizat o compensare a variației de rezistență. Realizînd o compensare dublă sau triplă, variațiile se pot reduce aproape total. Trebuie să se asigure un contact bun între termistor și elementul de circuit asupra căruia se realizează compensarea astfel încît ambele să se afle mereu la aceeași temperatură, indiferent dacă modificarea de temperatură se datorește mediului înconjurător sau curentului care circulă prin acea componentă.

Termistorii sînt folosiți cu succes în compensarea amplificatoarelor magnetice, astfel încît amplificarea să rămînă constantă atunci cînd temperatura se modifică. Ei se folosesc, de asemenea, pentru a compensa variațiile de temperatură în bobinele folosite la instrumentele de măsurat, pentru a compensa variațiile de impedanță și a elimina erorile de deplasări de fază la servomotoare și generatoare sau pentru a menține viteza constantă a acestora.

Pe același principiu se bazează compensarea variațiilor curentului din circuitul emitorului (sau colectorul) unui tranzistor, determinate de variația temperaturii. În acest scop, un termistor în formă de disc se plasează în circuitul respectiv, în contact termic cu tranzistorul. În fig. 8.27 se arată efectul acestei compensări.

b) *Controlul temperaturii*. O metodă simplă pentru a regla temperatura într-un anumit loc, de exemplu într-o incintă, constă în folosirea unui termistor inseriat cu un releu care comandă circuitul electric de încălzire (fig. 8.28) și un potențiometru. Releul va fi închis atunci cînd temperatura termistorului depășește o anumită valoare (dorită) și deschis atunci cînd temperatura devine mai mică decît această valoare.

O schemă de control a temperaturii, cu sensibilitate mai mare, se obține plasînd termistorul în brațul unei punți (fig. 8.29). Pe un alt braț se așează un potențiometru, iar releul polarizat de comandă se leagă pe diagonala punții. Cînd temperatura termistorului trece peste o anumită valoare, releul lucrează într-un sens, iar sub acea temperatură

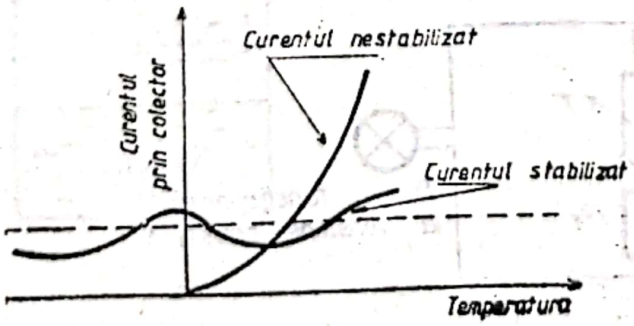


Fig. 8.27

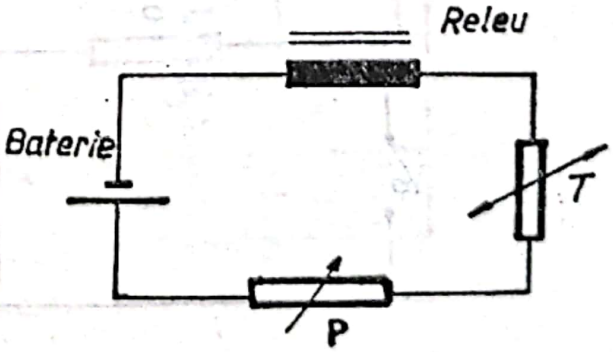


Fig. 8.28

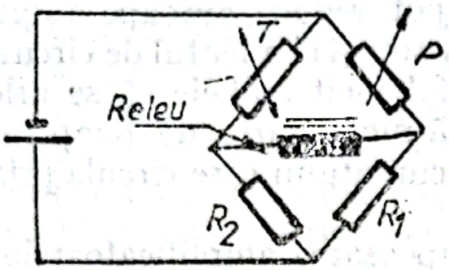


Fig. 8.29

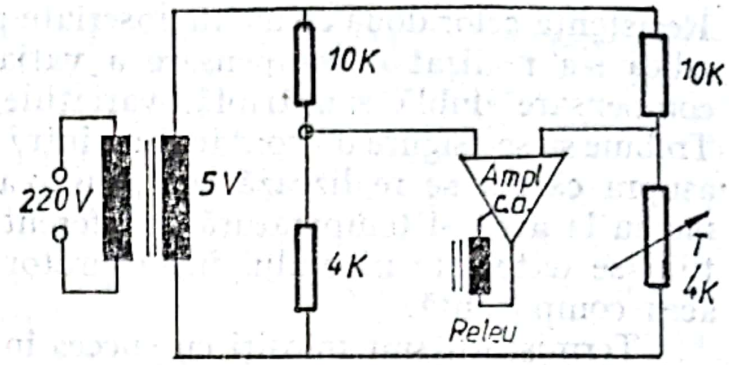


Fig. 8.30

releul lucrează în sens invers. Punctul de funcționare poate fl fixat la valoarea dorită cu ajutorul potențiometrului.

Sensibilitatea se poate mări și mai mult dacă se alimentează puntea în curent alternativ și se intercalează un amplificator, cu factor de amplificare mare, între punte și releu (fig. 8.30). Cu o astfel de schemă se poate regla temperatura la valoarea dorită cu o precizie de 0,00005°C.

c) *Reglajul unei tensiuni de alimentare.* În unele situații este necesar să se mențină o tensiune constantă de alimentare a unui anumit circuit sau dispozitiv. Folosind un termistor se poate realiza acest lucru cu ajutorul unei scheme ca cea din figura 8.31. Prin V_a s-a notat tensiunea de alimentare, R este o rezistență serie de control și R_1 un rezistor în serie cu termistorul. Principiul de reglaj al tensiunii este același ca în cazul unui tub de control cu gaz; curentul prin termistor variază într-un domeniu larg de valori dar tensiunea la bornele sale rămîne constantă. Căderea de tensiune pe rezistorul R contrabalansează variația tensiunii sursei. Cînd rezistența de sarcină (în fig. 8.31 — becul) crește, căderea de tensiune pe rezistorul R are tendință să scadă și să reducă tensiunea pe sarcină. Termistorul se încălzește și își micșorează rezistența. Ca urmare curentul prin el și prin rezistorul R_1 crește, ceea ce aduce tensiunea de pe sarcină înapoi la valoarea inițială. Cu o astfel de schemă

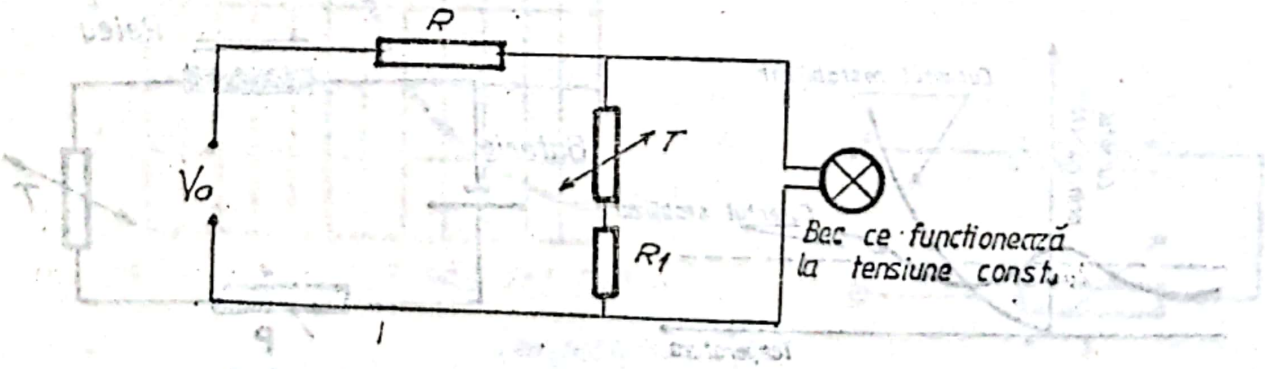


Fig. 8.31

tensiunea poate fi reglată la valoarea dorită cu o precizie de 1% și chiar mai mare. Se pot realiza pe această cale reglaje ale unor tensiuni cuprinse între 0,5 V și 100 V, într-un domeniu foarte larg al rezistenței de sarcină.

d. *Controlul nivelului unui lichid.* Folosind un termistor se poate realiza un dispozitiv care să indice nivelul unui lichid sau să comande menținerea automată a nivelului său într-un anumit rezervor. Termistorul se plasează la nivelul dorit în rezervor (fig. 8.32, a) și se înseriază cu un bec de semnalizare și o sursă de alimentare. Cînd termistorul nu se află în lichid temperatura sa este mai mare și rezistența mai mică. Aceasta face ca intensitatea curentului prin circuit să fie suficient de mare pentru ca becul să fie aprins. Dacă termistorul este în lichid, atunci el va avea o temperatură mai mică, deoarece conductibilitatea termică a lichidului este mai mare ca a aerului. Atunci rezistența termistorului crește reducînd intensitatea curentului pînă la o valoare la care becul nu mai funcționează. Acest dispozitiv lucrează ca un indicator de nivel.

Pentru a comanda menținerea constantă a nivelului lichidului în rezervor, termistorul se înseriază cu solenoidul unei valve de umplere V [fig. 8.32 (b)]. Termistorul trebuie să fie de tipul celor în sticlă, pentru a fi izolat de acțiunea chimică a lichidului. Pentru a obține sensibilitatea maximă, tensiunea corespunzătoare maximului caracteristicii $V-I$ (fig. 8.22) la 25°C nu trebuie să depășească 70% din tensiunea sursei de alimentare.

Rezistorul R_s (fig. 8.32 (b)) înseriat cu termistorul joacă un rol dublu: limitează factorul de autoîncălzire pentru a preveni distrugerea termistorului și permite să se aleagă temperatura de lucru care asigură sensibilitatea maximă.

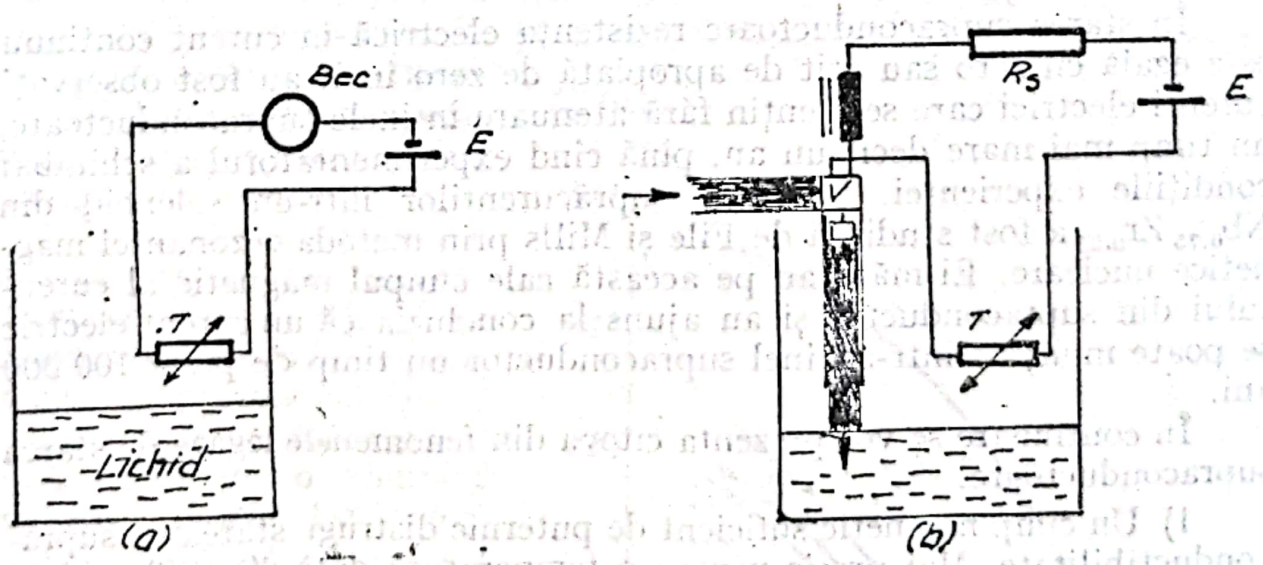


Fig. 8.32

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 9

Supraconductibilitatea

9.1. SUPRACONDUCTIBILITATEA. PRIVIRE GENERALĂ

Supraconductibilitatea înseamnă dispariția rezistenței electrice a unui material conductor, atunci cînd temperatura scade suficient de mult. Echivalent aceasta înseamnă că un supraconductor prezintă o conductivitate infinită. Acest fenomen a fost observat pentru prima dată de Kamerlingh Onnes, în anul 1911, trei ani după ce obținuse lichefierea heliului. Valoarea temperaturii sub care un anumit material devine supraconductor se numește *temperatură critică* și se notează cu T_c. Se spune că la temperatura critică T_c proba suferă o *tranziție de fază* de la starea cu rezistivitate electrică normală la o stare supraconductoare (fig. 9.1).

În starea supraconductoare rezistența electrică în curent continuu este egală cu zero sau atît de apropiată de zero încît au fost observați curenți electrici care se mențin fără atenuare în inele supraconductoare, un timp mai mare decît un an, pînă cînd experimentatorul a schimbat condițiile experienței. Scăderea supracurenților într-un solenoid din $Nb_{0.75}\,Zr_{0.25}$ a fost studiată de File și Mills prin metoda rezonanței magnetice nucleare. Ei măsurau pe această cale cîmpul magnetic al curentului din supraconductor și au ajuns la concluzia că un curent electric se poate menține într-un inel supraconductor un timp de peste 100 000 ani.

În continuare se vor prezenta cîteva din fenomenele legate de starea supraconductoare.

1) Un cîmp magnetic suficient de puternic distruge starea de supraconductibilitate. Mai precis pentru o temperatură dată $T < T_c$, există o anumită valoare a intensității cîmpului magnetic, notată cu H_c, care aplicat supraconductorului distruge această stare. Această valoare se

Scanned with OKEN Scanner

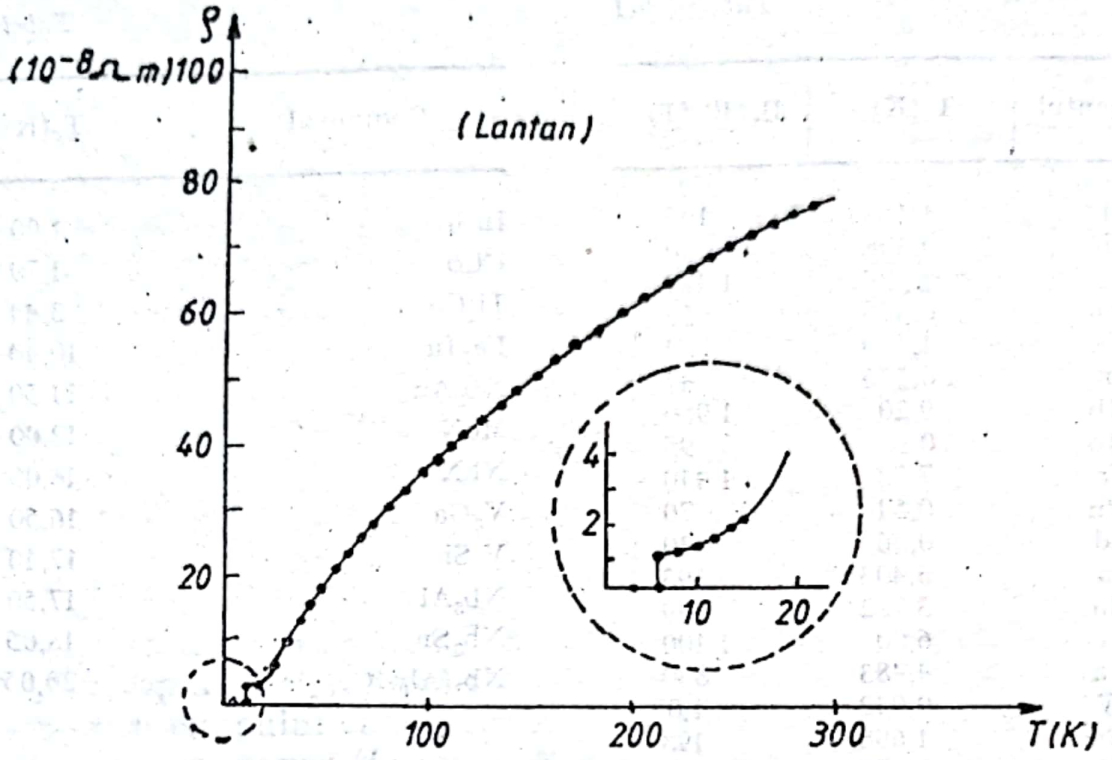


Fig. 9.1

numește *cîmp critic* și depinde de temperatură: $H_c = H_c(T)$. La temperatura critică $T = T_c$ avem deci $H_c(T_c) = 0$. În figura 9.2 se arată variația cîmpului critic cu temperatura pentru cîteva elemente supraconductoare. Curbele date, numite *curbe de prag*, separă starea supraconductoare (stînga jos) de starea normală (dreapta sus). Tabelul 9.1 cuprinde valorile pentru T_c și B_c ale elementelor chimice pure, determinate experimental. În tabelul 9.2 sînt date temperaturile critice pentru cîțiva compuși chimici.

2) Kamerling Onnes a arătat (1913) că trecerea unui curent electric printr-un fir supraconductor distruge supraconductibilitatea, dacă intensitatea acestuia depășește o anumită valoare critică. De obicei valoarea critică se caracterizează prin *densitatea de curent critică*, j_c.

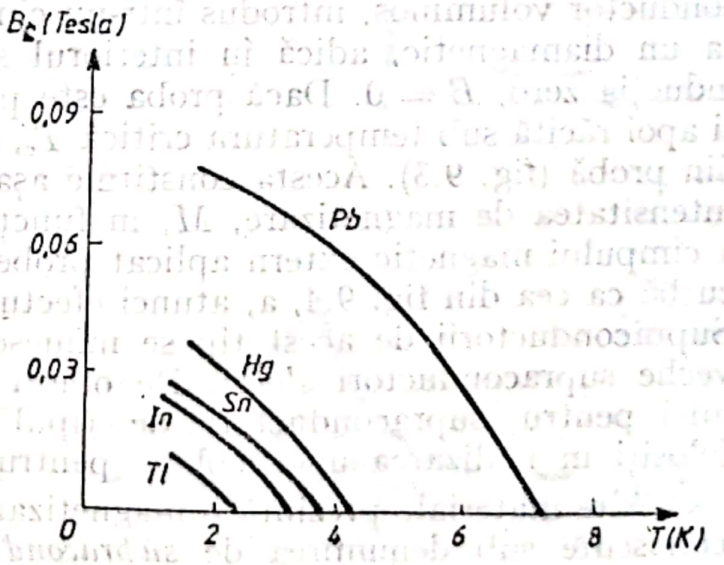


Fig. 9.2

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 9.1

Elementul	T_c(K)	$B_c(10^{-4}T)$
Al	1,18	105
Ti	0,39	100
V	5,38	1 420
Zn	0,875	53
Ga	1,109	51
Zr	0,546	47
Nb	9,20	1 980
Mo	0,92	95
Tc	7,72	1 410
Ru	0,51	70
Cd	0,56	30
In	3,4035	293
Sn	3,722	309
La	6,00	1 100
Ta	4,483	830
W	0,012	1,07
Re	1,698	198
Os	0,655	65
In	0,14	19
Mg	4,153	412
Tl	2,39	171
Pb	7,193	803
Th	1,368	1,62
Pa	1,4	—
U	0,68	—

Tabelu 9.2

Compusul	T_c(K)
InSb	1,00
UCo	1,70
Ti_2Co	3,44
La_3In	10,40
Nb_3Au	11,50
MoN	12,00
NbN	16,00
V_3Ga	16,50
V_3Si	17,10
Nb_3Al	17,50
Nb_3Sn	18,05
$Nb_3(Al_{0,8}Ge_{0,2})$	20,05

3) *Efectul Meissner*. S-a constatat, experimental, că un supraconductor voluminos, introdus într-un cîmp magnetic slab, se comportă ca un diamagnetic, adică în interiorul său cîmpul magnetic va avea inducția zero, $B = 0$. Dacă proba este plasată, într-un cîmp magnetic și apoi răcită sub temperatura critică T_c, cîmpul magnetic este expulzat din probă (fig. 9.3). Acesta constituie așa numitul *efect Meissner*. Dacă intensitatea de magnetizare, M, în funcție de inducția magnetică, B_a, a cîmpului magnetic extern aplicat probei, se reprezintă grafic printr-o curbă ca cea din fig. 9.4, a, atunci efectul Meissner se numește *complet*. Supraconductorii de acest tip se numesc *de tipul I* (sau în denumire veche supraconductori *slabi*). De obicei valorile lui $H_c = B_{ac}/\mu_0$ sînt mici pentru supraconductori de tipul I, așa încît aceștia nu sînt folosiți în realizarea unor bobine pentru magneți supraconductori.

Alte materiale prezintă o magnetizare ca cea din fig. 9.4, b și sînt cunoscute sub denumirea de *supraconductoare de tip II* (sau supraconductori *tari*). Aceștia sînt, de obicei, aliaje sau metale de tranziție

Scanned with OKEN Scanner

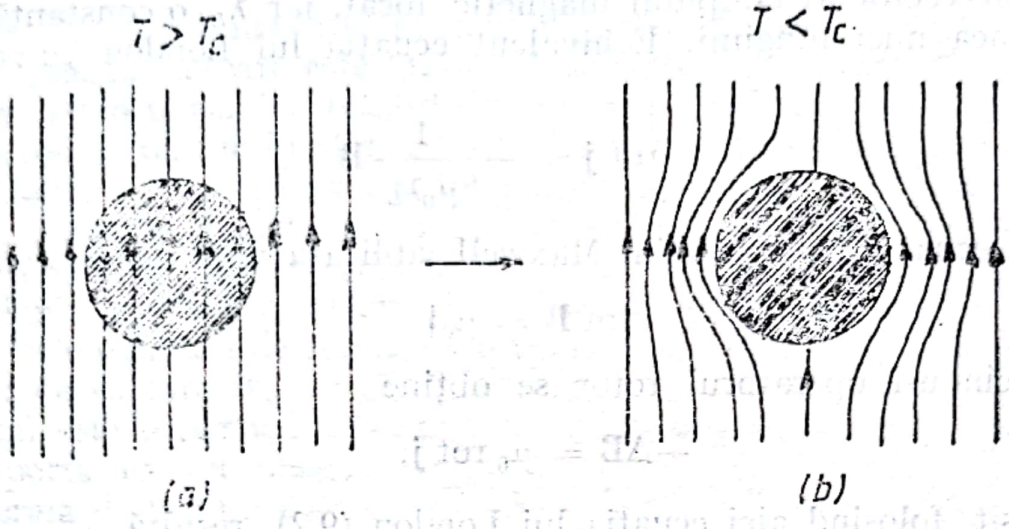
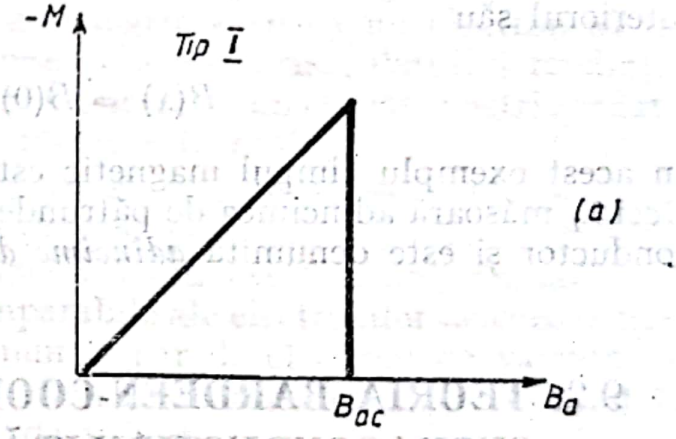


Fig. 9.3

care în starea normală prezintă rezistivități de valori mari. Supraconductorii de tipul II au proprietăți electrice supraconductoare pînă la o intensitate a cîmpului magnetic H_{c2}. Între *cîmpul critic inferior* H_{c1} și *cîmpul critic superior* H_{c2} avem $B \neq 0$ și efectul Meissner este incomplet. Între aceste cîmpuri se constată că supraconductorul este străbătut de un cîmp magnetic cu linii elicoidale; se spune că supraconductorul se află în stare de vîrtej. Pentru aliajul Nb_{79} $(Al_{73}Ge_{27})$ s-a determinat $H_{c2} = 41$ T. În acest fel, cu fire de supraconductori de tipul II se pot bobina solenoizi ce produc cîmpuri de peste 10 T.



Efectul Meissner se poate explica dacă se modifică legea lui Ohm, $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$, din cazul conductorilor normali, prin legea

$$\mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2}\mathbf{A} \qquad (9.1)$$

cunoscută sub denumirea de *ecuația lui London* pentru supraconductori. Aici $\mathbf{A}$ este po-

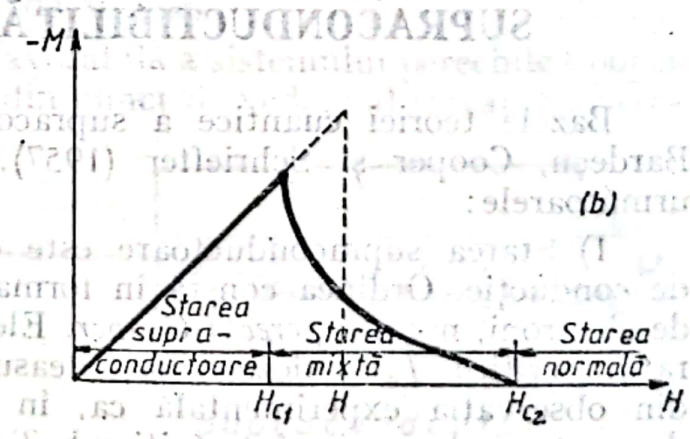


Fig. 9.4

tențialul vector al cîmpului magnetic local, iar λ_L o constantă de dimensiunea unei lungimi. Echivalent ecuația lui London se scrie sub forma

$$\text{rot } \mathbf{j} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \mathbf{B} \tag{9.2}$$

Scriind ecuația a doua a lui Maxwell, aplicată unui mediu conductor,

$$\text{rot } \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{j}$$

și aplicîndu-i operatorul rotor se obține

$$-\Delta \mathbf{B} = \mu_0 \text{ rot } \mathbf{j}.$$

În sfîrșit, folosind aici ecuația lui London (9.2), rezultă

$$\Delta \mathbf{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B}. \tag{9.3}$$

Această ecuație nu permite o soluție de tipul unui cîmp uniform ($\mathbf{B} =$ = const.) decît numai dacă inducția cîmpului este nulă. Dacă $B(0)$ este cîmpul la frontiera plană a unui corp supraconductor, atunci în interiorul său

$$B(x) = B(0)\ e^{-\frac{x}{\lambda_L}} \tag{9.4}$$

În acest exemplu cîmpul magnetic este presupus paralel cu frontiera. Deci λ_L măsoară adîncimea de pătrundere a cîmpului magnetic în supraconductor și este denumită *adîncime de pătrundere London*.

9.2. TEORIA BARDEEN-COOPER-SCHRIEFFER A SUPRACONDUCTIBILITĂȚII (TEORIA BCS)

Bazele teoriei cuantice a supraconductibilității au fost puse de Bardeen, Cooper și Schrieffer (1957). Rezultatele acestei teorii sînt următoarele:

1) Starea supraconductoare este o stare ordonată a electronilor de conducție. Ordinea constă în formarea unor perechi, slab asociate, de electroni, numite *perechi Cooper*. Electronii sînt ordonați sub temperatura critică T_c și dezordonați deasupra ei. Această ipoteză rezultă din observația experimentală că, în toți supraconductorii, entropia descrește cînd aceștia sînt răciți sub T_c. Descreșterea entropiei, datorită

Scanned with OKEN Scanner

răcirii de la starea normală la starea supraconductoare, înseamnă că starea supraconductoare este mai ordonată decît cea normală (deoarece entropia este o măsură a dezordinei sistemului). O parte sau toți electronii (excitați termic în starea normală) sînt ordonați în starea supraconductoare. Se presupune că din punct de vedere al supraconductibilității, fiecare element supraconductor este caracterizat printr-o bandă de energie interzisă (fig. 9.5). Teoria BCS arată că datorită unei interacțiuni atractive electron-rețea-electron (indirectă), starea fundamentală este separată de starea excitată cea mai joasă printr-un interval energetic de valoare $W_g = 3{,}2\, kT_c(1 - T/T_c)^{1/2}$. Se știe că un electron individual este o particulă Fermi. Dar o pereche de electroni legați se va comporta ca un boson.

Energia de legătură a unei perechi este foarte mică, așa încît chiar la temperaturi mici (dar peste T_c), energia agitației termice este suficientă pentru a-i converti în electroni normali. Cînd însă temperatura coboară destul de mult electronii trec în starea energetică cea mai joasă, apoi se asociază în perechi.

Perechile fiind bosoni, la coborîrea temperaturii au tendința să treacă în aceeași stare. La trecerea curentului obișnuit, cîte un electron este ciocnit și scos în afară curgerii regulate, distrugîndu-se impulsul general. Dar în supraconductori este foarte greu ca un electron să fie scos în afara stării energetice comună cea mai joasă, datorită tendinței bosonilor de a ocupa aceeași stare. Ca urmare, un curent electric odată pornit într-un supraconductor se menține la nesfîrșit.

Există un paradox interesant: cu cît rezistivitatea la temperatura camerei este mai înaltă cu atît este mai probabil ca materialul să fie supraconductor cînd este răcit (acest lucru este valabil numai cînd comparăm metale cu densități comparabile ale electronilor de conducție). De asemenea, elementele cu un număr par de electroni de valență pe atom sînt mai puțin probabile să fie supraconductori decît elementele cu un număr impar de electroni de valență.

În starea energetică cea mai favorabilă a sistemului perechile Cooper au același „centru de masă" sau, din punct de vedere al mecanicii cuan-

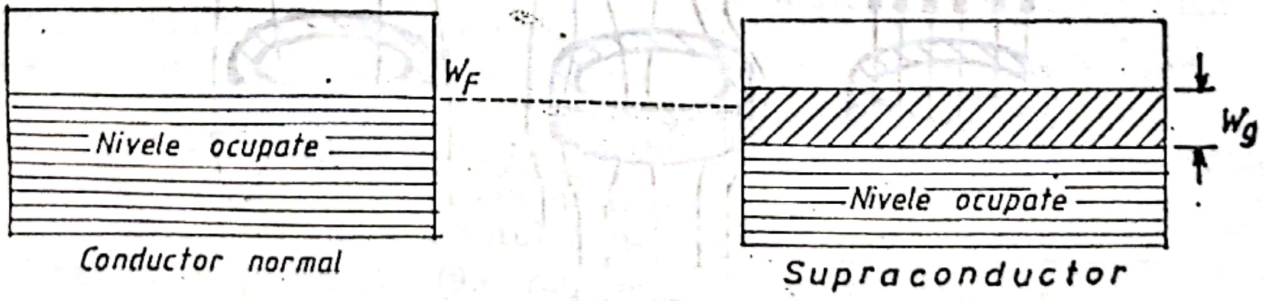


Fig. 9.5

tice, aceeași fază. Toate perechile dintr-un supraconductor pot fi descrise printr-o singură *funcție de undă macroscopică*, numită și *parametru de ordine*, și au aceeași fază cuantică Φ (în absența unui cîmp magnetic aplicat). Existența acestei stări a fost postulată de către London.

Teoria perechilor explică corect cele două proprietăți principale ale supraconductorilor: rezistență electrică nulă la frecvența nulă și efectul Meissner. Deși ambele efecte se bazează implicit pe starea cuantică macroscopică a unui supraconductor, ele nu demonstrează explicit această dependență.

9.3. CUANTIFICAREA FLUXULUI

London (1950) a prezis că fluxul magnetic ce străbate un inel supraconductor trebuie să fie cuantificat. Să considerăm un inel conductor normal, străbătut de un cîmp magnetic uniform (fig. 9.6, a). Apoi răcim inelul pînă la o temperatură $T < T_c$; cîmpul este scos înafara substanței se compune inelul (fig. 9.6, b). Dacă acum se elimină cîmpul extern, se constată apariția unui supracurent, ce curge de-a lungul inelului, pentru a menține constant fluxul inițial prin inel. London a arătat că fluxul Φ prin inelul supraconductor este cuantificat, fiind un multiplu întreg al cantității $\frac{2\pi\hbar}{e}$, e fiind sarcina electrică elementară. Dar experiențele au arătat (1961) că cuanta elementară de flux este

$$\Phi_0 = \frac{2\pi\hbar}{2e} = \frac{\pi\hbar}{e} = 2 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{T \cdot m^2} \qquad (9.5)$$

deoarece sarcina purtătorilor este sarcina unei perechi ($2e$). Dacă un inel supraconductor nu conține flux magnetic, atunci el se află în starea

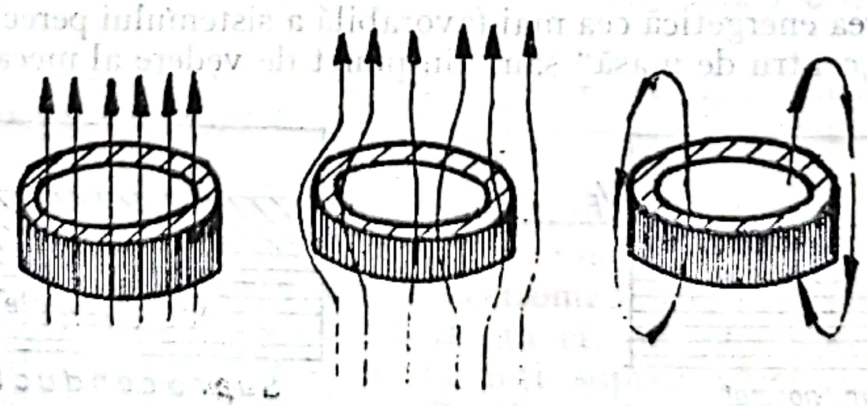


Fig. 9.6

Scanned with OKEN Scanner

cuantică $n = 0$. La aplicarea unui cîmp magnetic în inel apare un supracurent care creează un cîmp opus celui aplicat, menținînd starea $n = 0$ în acesta.

9.4. EFECTUL JOSEPHSON

9.4.1. DESCRIEREA EFECTULUI

O manifestare foarte importantă a naturii cuantice macroscopice a supraconductorilor o constituie efectul Josephson. Brain Josephson a emis în 1962 ipoteza că perechile Cooper pot străbate, prin efect tunel, o joncțiune formată din doi supraconductori separați printr-un strat izolator subțire, cu grosimea de ordinul 10 Å (fig. 9.7), fără ca să apară o tensiune la capetele barierei. Fluxul de perechi prin bariera izolatoare constituie un supracurent. Densitatea superficială a acestui supracurent, j_s, determină o diferență $\Delta\Phi$ între fazele funcțiilor de undă macroscopice ale celor doi supraconductori, conform relației:

$$j_s = j_1 \sin(\Delta\Phi) \tag{9.6}$$

unde j_1 poartă denumirea de densitate de curent critică.

Efectul Josephson DC (în curent continuu) apare cînd j_s este mai mic sau egal cu j_1. Dacă j_s este mai mare decît j_1 atunci la capetele barierei apare o tensiune finită. Efectul Josephson DC a fost observat pentru prima dată de Philip Anderson și John Rowell (1963) într-o joncțiune „cruce" în strat subțire (fig. 9.8). Pe un substrat se depune un prim strat subțire supraconductor, de exemplu staniu (Sn). Se lasă acest strat un anumit timp în aer pentru a oxida și apoi se depune un al doilea strat supraconductor, astfel încît joncțiunea constă din doi supraconductori separați printr-un strat subțire de oxid metalic. În figura 9.9 se arată caracteristica curent-tensiune (I—V) pentru o astfel de joncțiune. Din figura 9.9, a se observă că atît timp cît supracurentul este mai mic decît cel critic nu apare o tensiune la capetele joncțiunii (efectul Josephson DC).

La tensiuni finite ($j_s > j_1$) apare efectul Josephson AC (în curent alternativ), cînd supracurentul oscilează în timp. Ecuația (9.6) rămîne

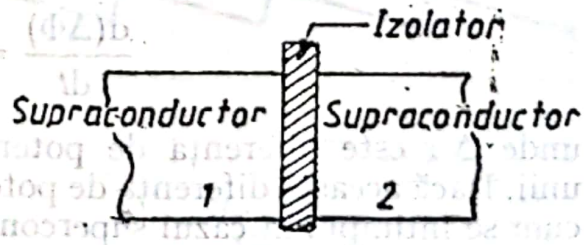


Fig. 9.7

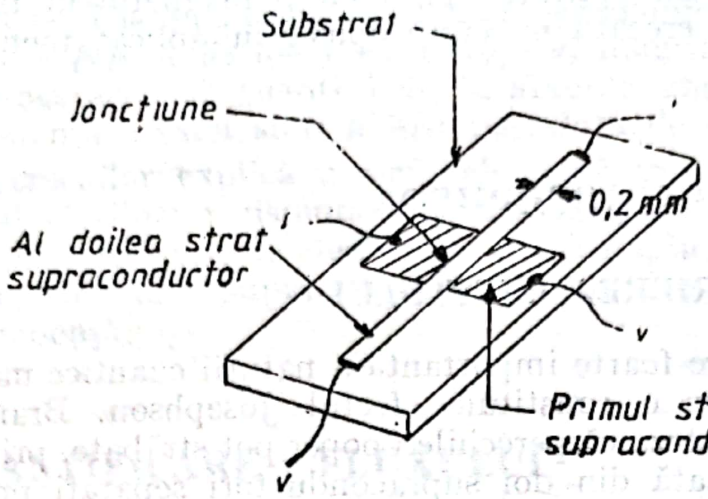


Fig. 9.8

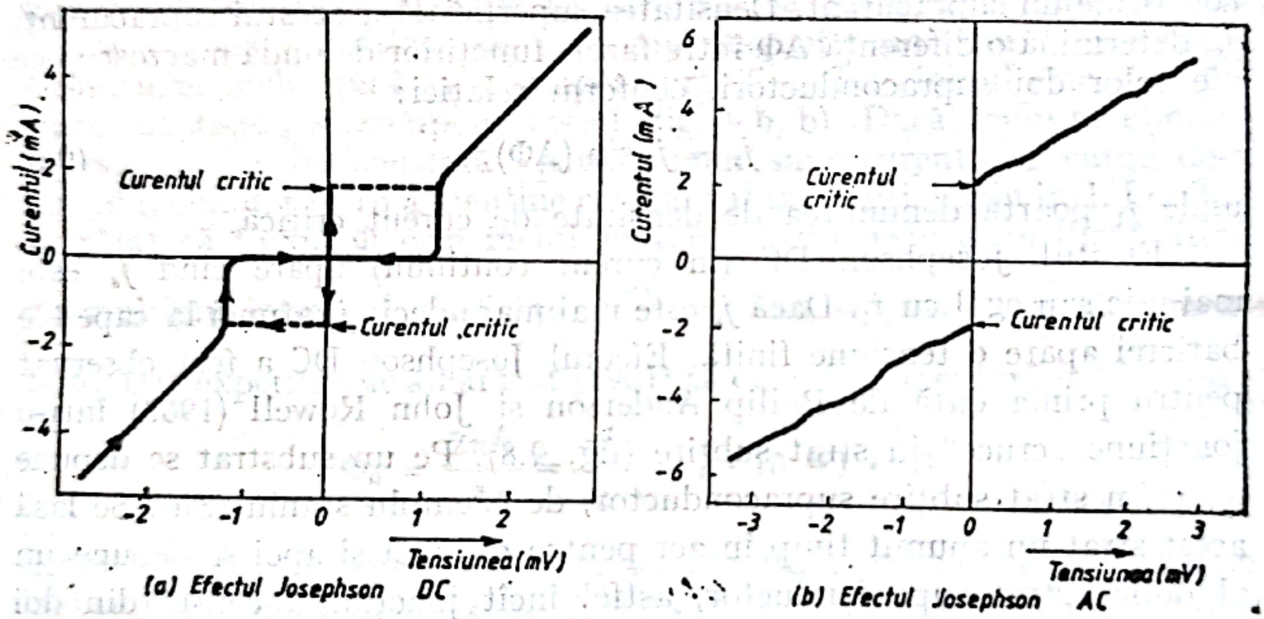


Fig. 9.9

valabilă ca formă și în acest caz, dar acum $\Delta\Phi$ se modifică în timp după o lege de forma:

$$\frac{d(\Delta\Phi)}{dt} = \omega = \frac{2\Delta\mu}{\hbar} \tag{9.7}$$

unde $\Delta\mu$ este diferența de potențial electrochimic la capetele joncțiunii. Dacă această diferență de potențial este de origine pur electrostatică, cum se întîmplă în cazul superconductorilor realizați din același material în condiții obișnuite de laborator, atunci $\Delta\mu = eV$. Un potențial $V =$

$= 10^{-6}$ V corespunde la o frecvență $\omega \simeq 484$ MHz. Dacă în ecuația (9.7) se înlocuiește $\Delta\mu = eV$ se obține $V = \frac{h}{2e} \cdot \nu = \Phi_0 \nu$, astfel încît între frecvența Josephson, tensiunea Josephson și cuantificarea fluxului există o strînsă legătură.

Diferența de energie dintre cele două părți ale joncțiunii, denumită „energie de cuplaj" a joncțiunii, are expresia

$$W_c = -\frac{1}{2\pi} \Phi_0 I_1. \tag{9.8}$$

Dacă I_1 este de ordinul 1 mA, atunci $W_c \simeq 1$ eV, valoare care este mult mai mică decît energia de legătură a unui singur atom de hidrogen. Tocmai acest lucru permite ca o joncțiune Josephson să poată fi folosită pentru realizarea unor dispozitive cu sensibilitate mare.

S-au realizat și alte tipuri de joncțiuni, toate prezentînd un supracurent, la tensiunea nulă, pînă la o valoare maximă bine determinată (curentul critic — fig. 9.9) și satisfăcînd ecuația (9.7) la tensiuni finite.

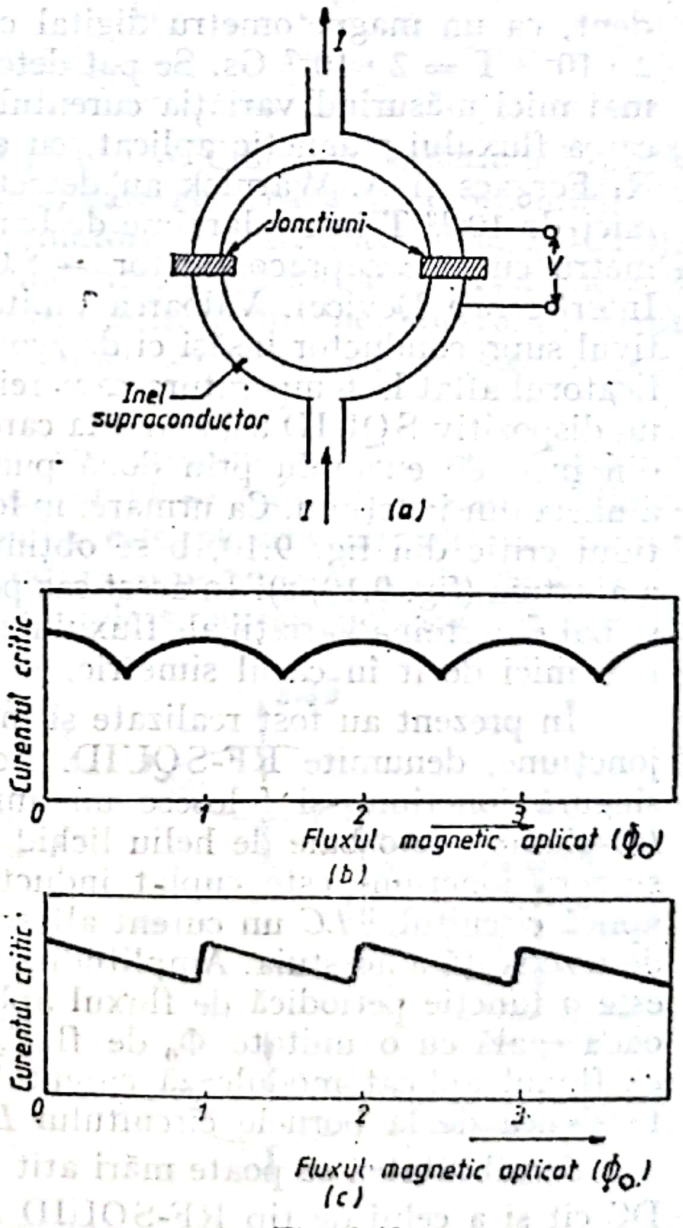


Fig. 9.10

9.4.2. MAGNETOMETRE

O clasă de dispozitive Josephson cu înaltă sensibilitate se bazează pe interferometrul cu dublă joncțiune arătat în fig. 9.10, a. Pe un inel supraconductor se realizează două joncțiuni Josephson; se aplică apoi un flux magnetic inelului și se înregistrează curentul lor critic total cu ajutorul unui amplificator aflat la temperatura camerei. Se

constată că curentul critic este o funcție periodică de fluxul magnetic aplicat (fig. 9.10, b) cu o perioadă egală cu o unitate cuantică de flux Φ_0. Acest experiment, efectuat pentru prima dată de Robert Jaklevič, John Lambe, Arnold Silver și James Mercereau, constituie o demonstrație a existenței stării cuantice macroscopice pentru un supraconductor. Dacă joncțiunile se află în regim de tensiune finită (așa cum trebuie să fie dacă dorim să măsurăm curentul critic), atunci cuantele de flux pot trece prin ele în inel. Crescînd fluxul aplicat, interferometrul trece printr-o succesiune de stări cuantice $n = 0, 1, 2, \ldots$

Valoarea maximă folosită în practică pentru suprafața unei joncțiuni duble este aproximativ 1 cm^2. O cuantă de flux are valoarea $2 \cdot 10^{-15}$ T $\cdot$ m^2 așa încît dispozitivul descris poate fi întrebuințat, evident, ca un magnetometru digital cu o rezoluție de cîmp maximă de $2 \cdot 10^{-11}$ T $= 2 \cdot 10^{-7}$ Gs. Se pot detecta totuși și cîmpuri de intensități mai mici măsurînd variația curentului critic, ce se produce la modificarea fluxului magnetic aplicat, cu o fracțiune dintr-o cuantă de flux. R. Forgacs și A. Warnick au detectat variații de cîmp magnetic mai mici de 10^{-13} T într-o lărgime de bandă de 1 Hz, folosind un interferometru cuantic supraconductor — SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Valoarea limită este determinată nu de dispozitivul supraconductor însăși ci de zgomotul generat la intrarea în amplificatorul aflat la temperatura camerei. Totuși, este posibil să se realizeze un dispozitiv SQUID asimetric la care curentul critic se culege asimetric din inel, de exemplu prin două puncte situate de o parte și de alta a uneia din joncțiuni. Ca urmare, în locul oscilațiilor simetrice ale curentului critic din fig. 9.10, b se obține o variație în trepte (asimetrică) a acestuia (fig. 9.10, c). În acest caz pe partea abruptă a curentului critic se pot determina variații ale fluxului magnetic cu două ordine de mărime mai mici decît în cazul simetric.

În prezent au fost realizate și interferometre cuantice cu o singură joncțiune, denumite RF-SQUID. Acestea prezintă avantajul că au o singură joncțiune și folosesc un amplificator cu un circuit rezonant LC-plasat într-o baie de heliu lichid (4 K). Inelul supraconductor cu o singură joncțiune este cuplat inductiv cu circuitul LC (fig. 9.11). Se aplică circuitului LC un curent alternativ de intensitate i_0, la frecvența de rezonanță a acestuia. Amplitudinea tensiunii V_0 la bornele circuitului este o funcție periodică de fluxul aplicat interferometrului, avînd perioada egală cu o unitate Φ_0 de flux. Acest lucru se datorește faptului că fluxul aplicat modulează curentul critic din interferometru și deci tensiunea de la bornele circuitului LC.

Sensibilitatea se poate mări atît în cazul interferometrului SQUID DC cît și a celui de tip RF-SQUID folosindu-se metoda transformato-

Scanned with OKEN Scanner

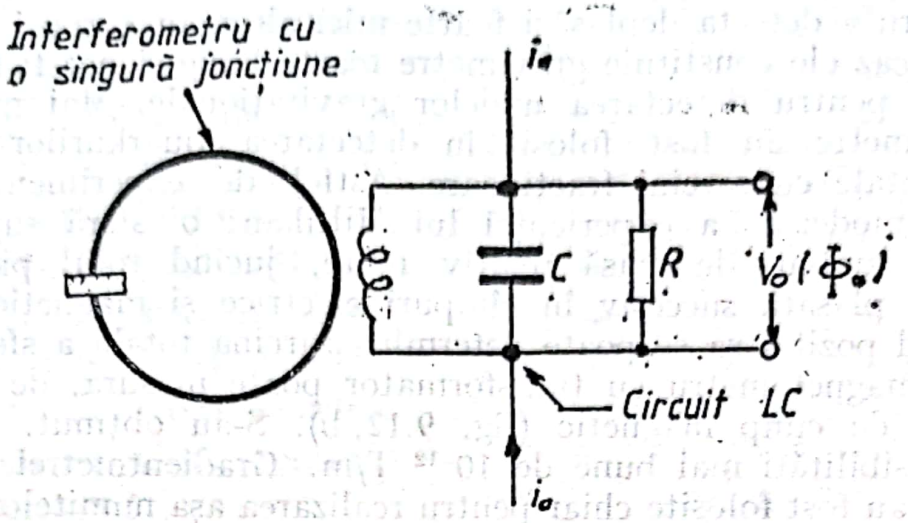


Fig. 9.11

rului de flux arătat în figurile 9.12,a și b. Cîmpul magnetic se aplică unei bobine de înregistrare (bucla *1*) care generează un supracurent de durată mare în secundarul transformatorului (care este bucla SQUID). Dacă suprafața A_1 a buclei *1* este mai mare decît suprafața A_2 a buclei *2* atunci se constată o creștere a sensibilității magnetometrului. Dacă se îndeplinește condiția $A_1 \gg A_2$ atunci sensibilitatea crește proporțional cu cantitatea $\sqrt{A_1/A_2}$.

Magnetometrele realizate cu supraconductori au numeroase și interesante aplicații. Astfel ele permit să se măsoare susceptibilitățile unor proteine. Pentru aceasta proba este plasată într-un vas Dewar și apoi în magnetometru, temperatura ei putîndu-se varia de la 1 K la 300 K. De asemenea, magnetometrele supraconductoare pot fi folo-

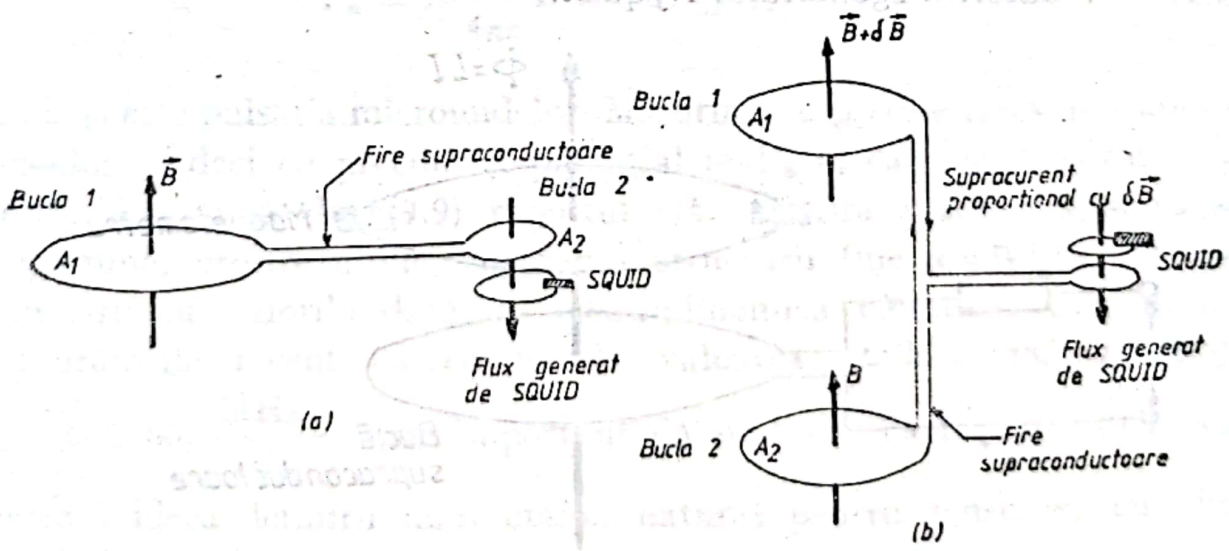


Fig. 9.12

Scanned with OKEN Scanner

site pentru a detecta deplasări foarte mici ale unor corpuri magnetice. În acest caz ele constituie gravimetre foarte bune și pot fi folosite, de exemplu, pentru detectarea undelor gravitaționale. Mai mult, astfel de gravimetre au fost folosite în detectarea quarkurilor — particule fundamentale cu sarcini fracționare. Astfel de experimente sînt o versiune modernă a experienței lui Millikan: o sferă supraconductoare de niobiu de masă relativ mare, jucînd rolul picăturii de ulei, este plasată succesiv în cîmpuri electrice și magnetice externe. Observînd poziția sa se poate determina sarcina totală a sferei.

Un magnetometru cu transformator poate măsura, de asemenea, gradienți de cîmp magnetic (fig. 9.12, b). S-au obținut, pe această cale, sensibilități mai bune de 10^{-12} T/m. Gradientmetrele supraconductoare au fost folosite chiar pentru realizarea așa numitelor magnetocardiograme. În aceste cazuri gradientmetrul, plasat într-un criostat portabil se așează pe pieptul pacientului. Cîmpurile magnetice foarte slabe generate de inima acestuia sînt detectate de gradientmetru, amplificate și redate pe un osciloscop pentru studiul lor.

9.4.3. VOLTMETRE ȘI GALVANOMETRE

Un magnetometru SQUID cu două joncțiuni poate fi folosit pentru a realiza voltmetre sensibile. Pentru aceasta magnetometrul se cuplează inductiv cu o buclă superconductoare (fig. 9.13) de inductanță L, în circuitul căreia se introduce o rezistență R (nesupraconductoare desigur). Curentul din această buclă, $I = V/R$ (unde V este potențialul de măsurat) induce în magnetometrul SQUID un flux magnetic. În acest fel se pot obține rezoluții de pînă la 10^{-17} V, dar această valoare este limitată la 10^{-15} V datorită zgomotului Nyquist.

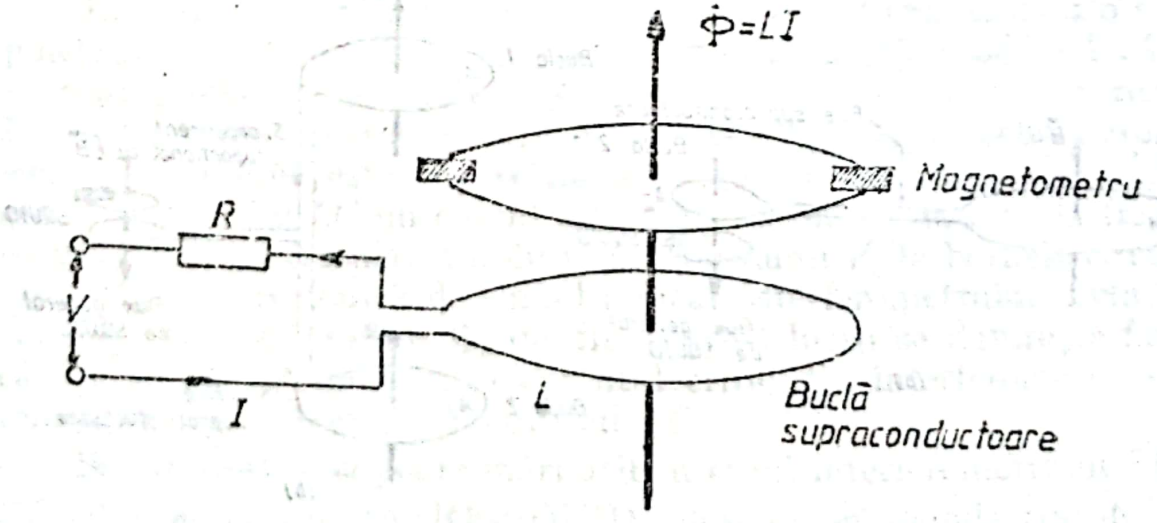


Fig. 9.13

Scanned with OKEN Scanner

Dacă nu se introduce rezistența R, menționată anterior, atunci magnetometrul devine un galvanometru foarte sensibil. El permite să se măsoare curenți de ordinul 10^{-8}—10^{-9} A. Astfel de voltmetre și galvanometre sînt folosite în măsurători de efect Hall și de tensiuni termoelectromotoare, sau la studiul supraconductorilor de tip II.

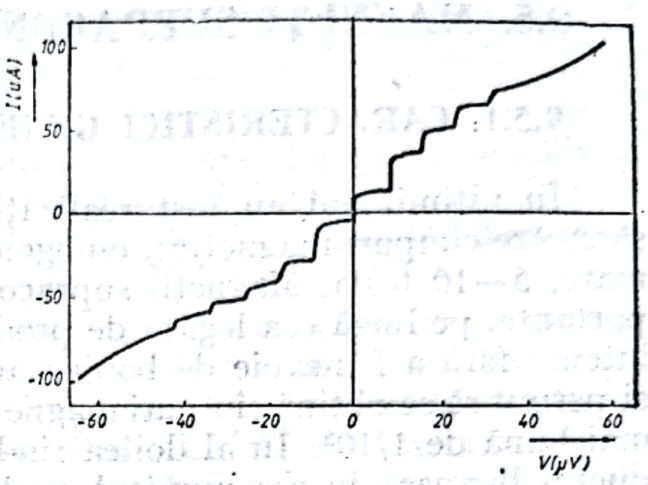


Fig. 9.14

9.4.4. MĂSURAREA RAPORTULUI e/h

Efectul Josephson poate fi folosit la măsurarea, cu precizie mare, a raportului e/h dintre sarcina elementară și constanta lui Planck. Dacă se iradiază o joncțiune Josephson cu microunde, atunci pe caracteristica I—V a acesteia apar o serie de salturi periodice ale curentului, de forma celor din fig. 9.14. În această figură sînt date rezultatele pentru o joncțiune de tipul Sn-oxid Sn-Sn. Calculele arată că aceste salturi apar la următoarele valori ale tensiunii

$$V_n = n\frac{h\omega}{4\pi e}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \tag{9.9}$$

unde ω este pulsația microundelor. Măsurînd cu preczie frecvența microundelor (și deci ω) precum și potențialele V_n la care apar salturile se poate determina din (9.9) raportul e/h. Aceasta permite apoi să se determine, printre altele, constanta structurii fine $\alpha = e^2/\hbar c$ și să se compare cu valorile date de electrodinamica cuantică. Una dintre măsurătorile recente a condus la valoarea: $2e/h = (483{,}593718 \pm \pm 0{,}000060)\ \frac{\text{MHz}}{\text{V}}$. Este important de subliniat că formula (9.9) sugerează ideea definirii unui etalon natural pentru tensiune, cu ajutorul frecvenței radiației electromagnetice.

Scanned with OKEN Scanner

9.5. MAGNEȚI SUPRACONDUCTORI

9.5.1. CARACTERISTICI GENERALE

În ultimii ani au fost realizați magneți supraconductori capabili să creeze cîmpuri magnetice, omogene și staționare, de intensitate foarte mare, 5—10 tesla. Magneții supraconductori au două caracteristici importante, pe lîngă cea legată de producerea de cîmpuri magnetice foarte intense fără a fi nevoie de bobine auxiliare de corecție. În primul rînd ei permit să se obțină cîmpuri magnetice cu înaltă omogeneitate spațială, mai bună de $1/10^8$. În al doilea rînd, atunci cînd un magnet supraconductor lucrează în așa numitul mod scurt — circuitat sau „persistent", cîmpul creat de el are o stabilitate în timp foarte mare. Desigur se pot obține astfel de stabilități înalte și în cazul electromagneților obișnuiți, dar pentru aceasta este necesar să se folosească echipamente de control a curentului prin bobine. Aceste echipamente sînt însă foarte complicate și costisitoare.

S-au putut realiza magneți supraconductori care produc cîmpuri magnetice foarte intense și care să prezinte simultan o omogeneitate foarte mare, și înaltă stabilitate. Aceștia au fost folosiți în experiențele de rezonanță magnetică nucleară, unde s-au obținut rezoluții de 1.10^{-9} la intensități de 6 T. Cîmpurile magnetice cu înaltă omogeneitate spațială sînt necesare și în alte cercetări de exemplu, în studiul suprafețelor Fermi în metale cu ajutorul efectului Alfven-de Haas, sau în stabilizarea frecvenței amplificatoarelor maser folosite în sistemele de comunicații prin satelit.

În microscopia electronică s-au realizat rezoluții superioare prin folosirea de lentile magnetice supraconductoare. Aceasta permite să se lucreze cu timpi de expuneri mai mari, folosind fascicule de intensități mai mici.

În anumite aplicații sînt necesari magneți care au caracteristici mecanice speciale. De exemplu, în experimentele de difracție a neutronilor sînt necesare atît cîmpuri magnetice radiale cît și axiale. În plus, piesele magnetice trebuie proiectate astfel încît baia de heliu lichid (care produce starea supraconductoare) să nu se afle în calea fasciculului de neutroni. Este necesar să se folosească materiale ce au secțiuni de difuzie mici pentru neutroni.

Scanned with OKEN Scanner

9.5.2. MATERIALE FOLOSITE PENTRU MAGNEȚII SUPRACONDUCTORI

În prezent există două clase principale de materiale care se folosesc pentru construirea de magneți supraconductori. În prima clasă intră aliajele supraconductoare cum ar fi Nb-Zr și Nb-Ti, iar în cea de-a doua compușii supraconductori de tipul Nb_3Sn, V_3Ga etc.

În figura 9.15 se arată reprezentarea grafică a densității de curent critic, j_c, în funcție de intensitatea cîmpului magnetic H, pentru supraconductori de tip II. Acest grafic furnizează cîteva criterii pentru proiectarea magneților supraconductorilor. Astfel, este necesar să se opereze sub curba curentului critic (punctul P') de-a lungul liniei de lucru — caracteristică fiecărui magnet supraconductor în parte. Valoarea lui j_c corespunzătoare punctului P din fig. 9.15 reprezintă limita maximă posibilă iar H_{c2} este valoarea maximă pentru intensitatea cîmpului magnetic. În același timp trebuie să se asigure o valoare cît mai mică posibilă pentru stabilitatea termică, t_{0p}, care reprezintă raportul dintre temperatura de lucru T_{0p} și temperatura critică a materialului T_c.

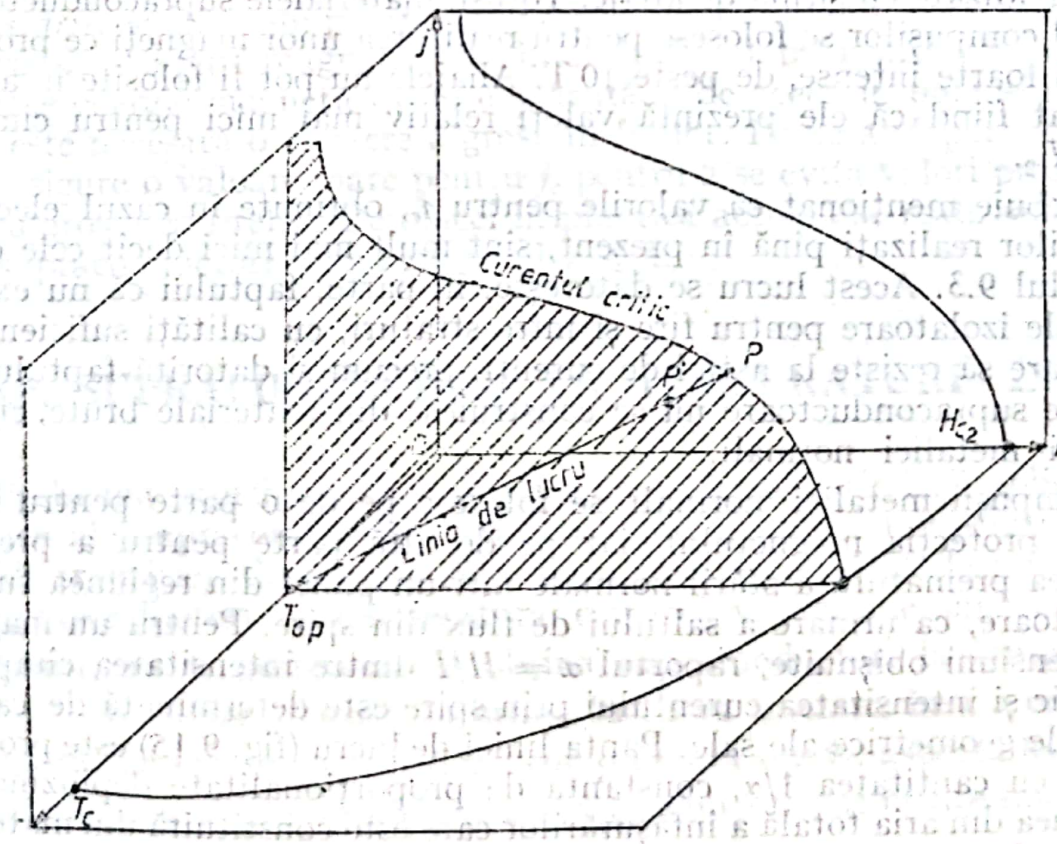


Fig. 9.15

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul 9.3 sînt date valorile tipice ale parametrilor materialelor supraconductoare din cele două clase enumerate mai sus. Valorile lui j_c corespund punctului de inflexiune al curbei j_c ca funcție de H_c din fig. 9.15.

Tabelul 9.3

Parametrul \ Tipul de material	Aliaje	Compuși
j_c	$2 \cdot 10^9$ A/m^2	$3 \cdot 10^9$ A/m^2
H_{c2}	10 T	> 20 T
t_{op}	0-4	0,2

Materialele supraconductoare din clasa compușilor au performanțe electrice și termice mai bune decît cele din clasa aliajelor. Dar aliajele prezintă caracteristici mecanice mai bune; astfel, aliajele sînt materiale ductile și cu rezistență mecanică foarte mare, în timp ce compușii sînt fragili ca și sticla. Fragilitatea compușilor a determinat ca în prezent magneții supraconductori să se construiască în marea majoritate din bobine realizate cu sîrmă de aliaje. Totuși, materialele supraconductoare de tipul compușilor se folosesc pentru realizarea unor magneți ce produc cîmpuri foarte intense, de peste 10 T. Aliajele nu pot fi folosite în acest scop dat fiind că ele prezintă valori relativ mai mici pentru cîmpul critic H_{c2}.

Trebuie menționat că valorile pentru j_c, obținute în cazul electromagneților realizați pînă în prezent, sînt mult mai mici decît cele date în tabelul 9.3. Acest lucru se datorește, în parte, faptului că nu există materiale izolatoare pentru fire și între straturi, cu calități suficient de bune, care să reziste la astfel de curenți, precum și datorită faptului că bobinele supraconductoare nu se construiesc din materiale brute, ci din compuși metalici normali.

Compușii metalici normali se folosesc pe de o parte pentru a se asigura protecția magnetului, iar pe de altă parte pentru a preveni atingerea prematură a stării normale într-un punct din regiunea supraconductoare, ca urmare a saltului de flux din spire. Pentru un magnet de dimensiuni obișnuite, raportul $\alpha = H/I$ dintre intensitatea cîmpului magnetic și intensitatea curentului prin spire este determinată de caracteristicile geometrice ale sale. Panta liniei de lucru (fig. 9.15) este proporțională cu cantitatea $1/\alpha$, constanta de proporționalitate depinzînd de fracțiunea din aria totală a înfășurărilor care este constituită din material supraconductor. Tendința actuală este să se obțină cîmpul maxim posibil,

Scanned with OKEN Scanner

adică magnetul supraconductor să aibă punctul de funcționare cît mai aproape de punctul P (fig. 9.15). Dacă însă o parte din înfășurări trece în stare normală, efectul Joule determină o extindere rapidă a regiunii normale. Ca urmare energia înmagazinată în cîmpul magnetic se disipă rapid și intensitatea cîmpului magnetic creat scade foarte mult.

Atunci cînd un supraconductor este șuntat cu un conductor normal, acesta din urmă constituie o rezistență relativ joasă pentru curent. La trecerea la starea normală aceasta reduce viteza de încălzire Joule locală care, la rîndul ei, micșorează viteza de creștere a zonei normale și de disipare a energiei înmagazinate. Ca urmare, este necesar să se realizeze o distribuție cît mai uniformă a căldurii totale în înfășurări. Aceasta evită pericolul creșterii locale a temperaturii sau a unor tensiuni de inducție foarte mari generate în înfășurări în timpul procesului de trecere la starea normală. În acest fel magneții supraconductori pot fi aduși la starea normală ori de cîte ori se dorește fără a avea alte efecte nedorite.

Dacă se folosește material normal în cantitate suficientă, cu un raport r dintre materialul normal și cel supraconductor mai mare de 30 și se asigură o răcire internă bună a înfășurărilor, atunci pierderile de energie magnetică sînt reduse foarte mult, ceea ce împiedică extinderea zonei normale. Această metodă, cunoscută sub denumirea de *metoda stabilizării*, se folosește pentru construirea unor magneți de volum mare, ce produc cîmpuri magnetice de intensități nu prea înalte. Pierderea mare de energie magnetică este neplăcută și de aceea în bobinele foarte mari este necesară o creștere a grosimii firelor. Pe de altă parte trebuie să se asigure o valoare mare pentru j_c pentru a se evita valori prea mari pentru grosimea firelor. De obicei în practica actuală se realizează magneți supraconductori avînd raportul $r \leqslant 4$.

9.6. SUPRACONDUCTORI LA TEMPERATURI ÎNALTE

Problema principală care se pune în vederea extinderii aplicațiilor practice ale supraconductorilor o constituie creșterea temperaturii critice (de tranziție). Cercetările de pînă în prezent arată că deși obținerea de supraconductori la temperatura camerei va rămîne un vis poate neîmplinit, va fi posibil să se obțină supraconductori la temperaturi de 20—30 K. Chiar și acest din urmă lucru va însemna însă o revoluție în tehnică. În cele ce urmează se vor prezenta cîteva aspecte legate de încercările de a obține supraconductori cu temperaturi critice mai înalte și cauzele care împiedică acest lucru.

Scanned with OKEN Scanner

Deşi proprietatea de supraconductibilitate a fost descoperită în anul 1911, pînă în jurul anului 1960 se cunoşteau doar cîteva elemente supraconductoare, din clasa metalelor. De aceea se considera că supraconductibilitatea este o proprietate anormală a substanţei. De atunci însă s-a pus în evidenţă proprietatea de supraconductibilitate şi la multe alte metale, aduse la temperaturi mai joase sau la presiuni înalte. Apoi s-a stabilit (1964) că adăugînd telur la o probă de bismut aceasta devine supraconductoare la presiuni mari. A devenit atunci clar că toate elementele de netranziţie din această parte a tabelului periodic trebuie să prezinte proprietatea de supraconductibilitate, de îndată ce ele devin metale la presiuni mari. Pe cale experimentală s-a pus în evidenţă supraconductibilitatea la Se, Ge, As, P, Cr, Ba, Y, Cs. Astfel, în general vorbind, majoritatea elementelor devin supraconductoare dacă sînt aduse în anumite condiţii caracteristice fiecăruia în parte. Odată cu creşterea presiunii temperatura critică T_c se modifică. Astfel în cazul Sn şi Bi, la început T_c descreşte cu presiunea, dar în continuare creşte atingînd valoarea de 7 K la presiuni suficient de mari. Aproximativ 25% din elementele supraconductoare capătă această proprietate la temperaturi de peste 10^{-2} K numai sub presiune.

În cazul elementelor de netranziţie, temperatura critică T_c nu depăşeşte niciodată valoarea de 7 K şi se constată că ea este independentă de configuraţia electronică a elementului considerat. Dintre elementele de tranziţie, valoarea cea mai mare pentru T_c o prezintă Nb (9,5 K) şi Tc (8 K). Cu mici excepţii, temperatura critică maximă la elementele de tranziţie şi soluţiile lor solide apare întotdeauna cînd numărul mediu de electroni de valenţă pe atom (e/a) are valoarea în jur de 5—7. În cazul lantanului, care are numai trei electroni de valenţă, dar prezintă o configuraţie cu un strat $4f$ inferior, temperatura critică creşte de la 6 K la 12 K atunci cînd presiunea aplicată creşte de la valoarea 0 la 140 kbari.

Pentru soluţiile solide ale unui cristal cu elemente oarecare (nevecine) valoarea maximă pentru T_c nu este bine precizată, deoarece valoarea maximă pentru T_c nu este bine precizată, deoarece valoarea maximă şi minimă nu apare la un acelaşi element. În schimb, pentru soluţii solide ale unui element cu elemente vecine din tabloul periodic valoarea maximă a lui T_c care se poate obţine poate fi precizată mult mai exact. În figura 9.16 se arată reprezentarea grafică a temperaturii de tranziţie (T_c) în funcţie de raportul e/a (prin linii pline) şi numărul total de electroni d sau goluri d în funcţie de e/a (linia punctată). Din grafic se observă că valoarea maximă a lui T_c corespunde la o valoare $e/a = 4{,}6—4{,}8$ şi de asemenea la valoarea $e/a = 6{,}4—6{,}7$. Din prima categorie menţionăm soluţiile solide Nb—Zr ($T_c = 12$ K) şi Nb—Ti ($T_c = 10$ K), iar din cea de-a doua categorie menţionăm soluţiile

Scanned with OKEN Scanner

solide Mo—Tc ($T_c = 14$ K). Tehneţiul este un material scump însă, iar compusul Mo—Re (cubic) are $T_c = 11$ K şi este unul dintre materialele cele mai ductile cunoscute în prezent, dar pierde proprietatea de supraconductibilitate la introducerea în cîmpuri magnetice mai mari de 2 T. Ca urmare cele mai importante soluţii solide, cu ductilitate mare, convenabile pentru folosire în practică, sînt Nb—Zr şi Nb—Ti. Pentru acestea densităţile de curent critice (j_c) admisibile sînt de ordinul 10^9—10^{10} A/m^2, iar cîmpurile magnetice critice (H_c) sînt mai mari de 18—19 T. Nb—Ti este avantajos în cazul realizării unor densităţi de curent mari, iar Nb—Zr în cazul unor cîmpuri critice mari.

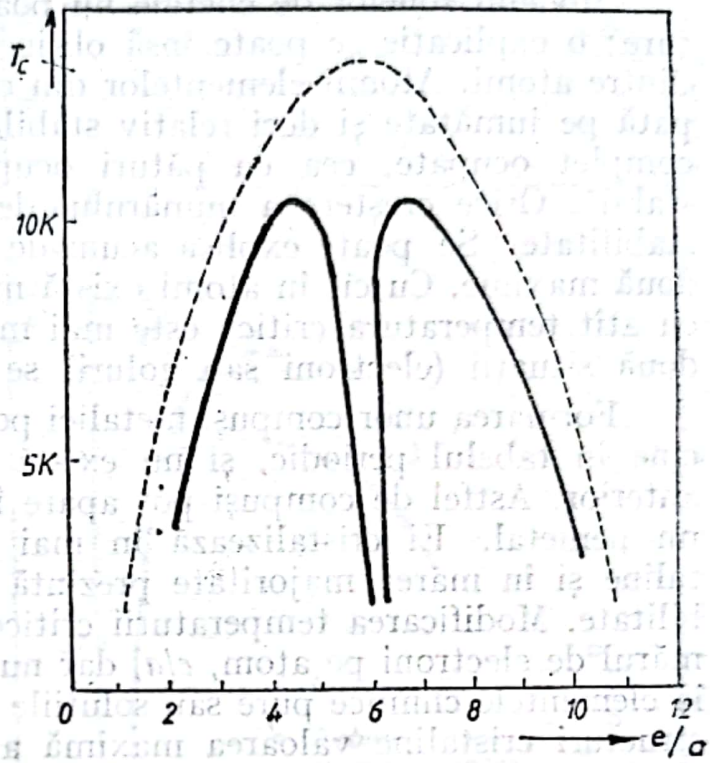


Fig. 9.16

În supraconductibilitate, ca şi în metalurgia obişnuită, sînt mai convenabil de folosit în practică aliajele formate din mai mult de două elemente. Pentru a obţine fire se realizează soluţii solide compuse din elemente care au raportul e/a cuprins între 4—5 sau 6—7. Pentru elementele de tranziţie se obţin combinaţii stabile numai atunci cînd acestea sînt formate din elemente vecine. Excepţie de la această regulă fac elementele din grupele VI şi VII. Aceste elemente au proprietatea de a forma compuşi intermetalici, a căror structură cristalină este mult diferită de cea a elementelor constituente. Compuşii respectivi aparţin la trei tipuri de structuri diferite: α-Mn, β-W şi structura σ. Aproape toţi compuşii din aceste clase de structuri, ce au raportul *e/a* între 6 şi 7, devin supraconductoare. Formarea acestor compuşi între elemente vecine, de exemplu Mo—Tc şi W—Re, este caracteristică numai elementelor din coloanele VI şi VII şi nu apare la nici unul din celelalte elemente de tranziţie. Această comportare particulară sugerează ideia că electronii *d* joacă un rol fundamental în determinarea unor temperaturi critice înalte.

Scanned with OKEN Scanner

Modelul zonelor de energie nu poate explica însă această comportare; o explicație se poate însă obține luînd în considerație legăturile dintre atomi. Atomii elementelor din coloana a VI-a au pătura *d* ocupată pe jumătate și deci relativ stabilă. După configurațiile cu pături complet ocupate, cea cu pături ocupate pe jumătate este cea mai stabilă. Orice creștere a numărului de electroni *d* micșorează această stabilitate. Se poate explica acum de ce curba din fig. 9.16. prezintă două maxime. Cu cît în atomi există mai mulți electroni sau goluri *d* cu atît temperatura critică este mai mare și pentru fiecare din aceste două situații (electroni sau goluri) se obține un maxim.

Formarea unor compuși metalici poate apare și între elemente nevecine în tabelul periodic, și nu există limitări așa severe ca în cazul anterior. Astfel de compuși pot apare între un metal și alt metal sau un nemetal. Ei cristalizează în mai multe tipuri de structuri cristaline și în marea majoritate prezintă proprietatea de supraconductibilitate. Modificarea temperaturii critice depinde, de asemenea, de numărul de electroni pe atom, *e/a*, dar nu într-un mod așa de evident ca la elementele chimice pure sau soluțiile solide. Pentru diferite tipuri de structuri cristaline valoarea maximă a lui T_c apare la diferite valori ale lui e/a.

Studiile experimentale au arătat că temperaturile critice cele mai mari apar la următoarele structuri cristaline

α-Mn,	β-W
NaCl,	Pu_2C_3
β-Mn,	$MgCu_2$
Faza σ,	

În figurile 9.17 și 9.18 sînt trasate graficele de variație a temperaturii critice, T_c, în funcție de raportul *e/a* pentru compușii de tipul β-W și respectiv în cele cu structură c.f.c. de tipul NaCl. Se observă că pentru compușii β-W apar, de asemenea, două maxime, dar pentru valori diferite ale raportului *e/a* față de cele din cazul elementelor pure. În cazul structurii NaCl apare numai un maxim, iar variația lui T_c este aceeași cu cea din cazul elementelor cu structură c.f.c. și ia valoarea maximă pentru $e/a \simeq 5$. Același lucru se întîmplă și la structurile Pu_2C_3, MoB_2, sau $ThSi_2$, dar la ele maximul lui T_c apare pentru $e/a \simeq 4$ și maximul lui T_c nu depășește 13 K.

Din rezultatele enumerate anterior se constată că valori ale temperaturii critice, T_c, mai mari de 12 K apar numai la structurile de tipul β-W, NaCl și Pu_2C_3. Toate aceste structuri sînt cubice și constanta lor de rețea nu este prea mare (în jur de 10 Å). Dintre compușii din aceste clase, în prezent are aplicații tehnologice mai mari doar Nb_3Sn (care

Scanned with OKEN Scanner

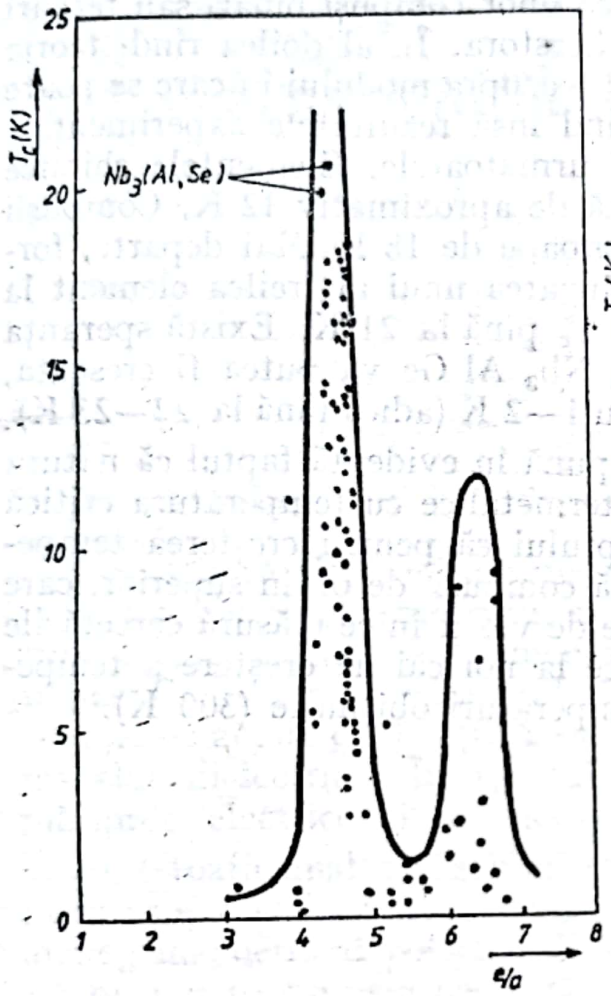


Fig. 9.17

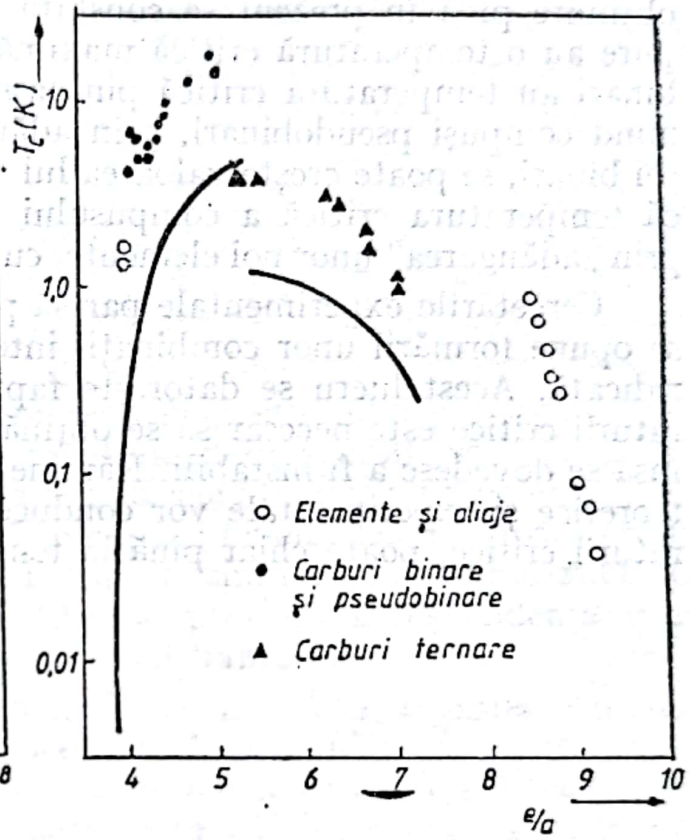


Fig. 9.18

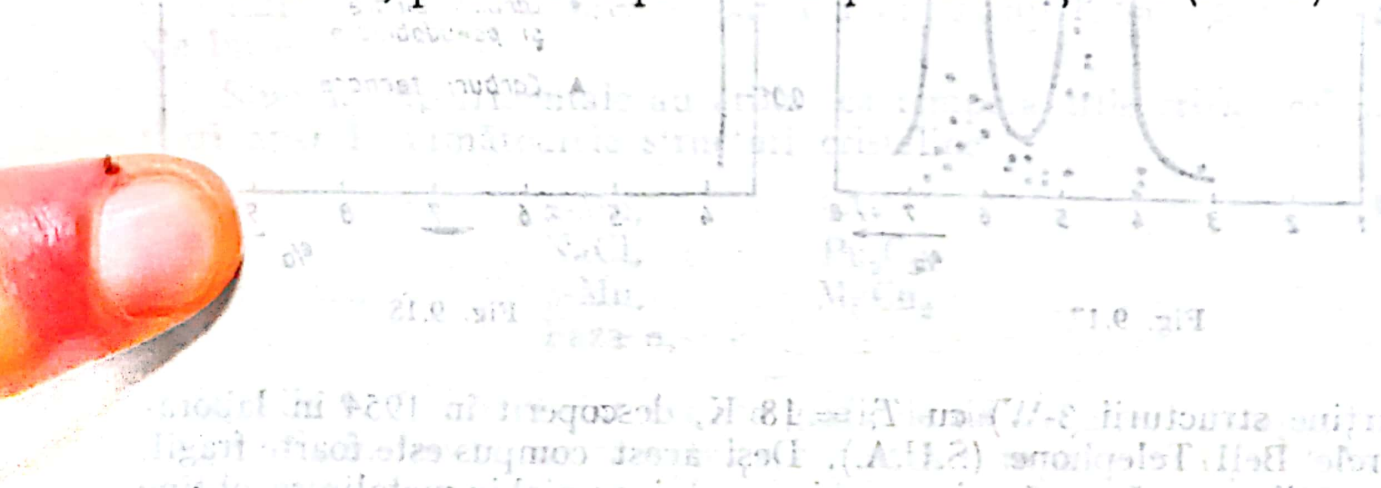
aparține structurii β-W) cu $T_c = 18$ K, descoperit în 1954 în laboratoarele Bell Telephone (S.U.A.). Deși acest compus este foarte fragil, cercetările au arătat că prin combinarea lui cu niobiu metalic se obține o ductilitate mai mare. Folosind benzi dintr-un astfel de material s-au realizat magneți ce produc cîmpuri magnetice pînă la 15 T.

În perioada anilor 1967—1968 s-au obținut compuși β-W pseudobinari, de tipul $Nb_3(Al_{0,75}Ge_{0,25})$ pentru care cîmpul magnetic critic este de 40 T la temperatura heliului lichid. Aceștia vor permite să se construiască magneți de 20 T și chiar mai mult. Creșterea valorii lui T_c s-a obținut și la alți compuși pseudobinari; astfel, dacă din compusul NbN se formează compusul Nb (N, C) atunci T_c crește de la 16 K la 17,8 K. La fel, trecînd de la Y_2C_3 la compusul ternar Y Th_2C_3 s-a obținut o creștere a lui T_c de la 14 K la 17 K.

Progresele înregistrate în ultimii ani în direcția creșterii valorii temperaturii critice sînt destul de nesemnificative. Acest lucru se datorește,

în primul rînd, faptului că în obținerea unor compuși binari sau ternari intervin greutăți privind metalurgia acestora. În al doilea rînd, teoria nu a dat pînă în prezent nici o indicație asupra modului în care se poate realiza o creștere pentru T_c. Urmărind însă rezultatele experimentale obținute pînă în prezent se constată următoarele. Elementele chimice pure au o temperatură critică maximă de aproximativ 12 K. Compușii binari au temperatura critică pînă aproape de 18 K. Mai departe, formînd compuși pseudobinari, prin adăugarea unui al treilea element la cei binari, se poate crește valoarea lui T_c pînă la 21 K. Există speranța că temperatura critică a compusului Nb_3 Al Ge va putea fi crescută, prin „adăugarea" unor noi elemente, cu 1—2 K (adică pînă la 22—23 K).

Cercetările experimentale par să pună în evidență faptul că natura se opune formării unor combinații intermetalice cu temperatura critică ridicată. Acest lucru se datorește faptului că pentru creșterea temperaturii critice este necesar să se obțină compuși de ordin superior, care însă se dovedesc a fi instabili. Rămîne de văzut în ce măsură cercetările teoretice și experimentale vor conduce la noi căi de creștere a temperaturii critice, poate chiar pînă la temperaturi obișnuite (300 K).



Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 10

Proprietățile magnetice ale solidelor

Se știe că electronii au un moment magnetic intrinsec asociat momentului cinetic de spin și un moment magnetic orbital asociat momentului cinetic orbital. De asemenea și nucleele atomice au momente magnetice. Ca urmare este natural să se explice fenomenele macroscopice în funcție de aceste cantități. Acest lucru este similar cu cel din cazul fenomenelor dielectrice. În tabelul 10.1 se prezintă corespondența între mărimile electrice și magnetice ale substanțelor.

Cu toată analogia subliniată mai sus, există și anumite deosebiri între proprietățile magnetice și electrice. În primul rînd, nu există un analog magnetic al polarizabilității. S-ar putea defini o asemenea cantitate, dar ea nu este necesară deoarece în studiul magnetismului momentele magnetice induse sînt mult mai puțin importante decît cele permanente.

Tabelul 10.1.

Mărimea electrică		Mărimea magnetică	
Intensitatea cîmpului electric	E	Intensitatea cîmpului magnetic	H
Inducția electrică	D	Inducția magnetică	B
Susceptivitatea electrică	χ_e	Susceptibilitatea magnetică	χ_m
Permitivitatea electrică relativă	ε_r	Permeabilitatea magnetică relativă	μ_r
Intensitatea de polarizare electrică	P	Intensitatea de polarizare magnetică	M
Moment electric dipolar	p	Moment magnetic dipolar	μ
Polarizabilitatea	α	—	

Scanned with OKEN Scanner

Polarizabilitatea α era o măsură a „uşurinţei" de inducere a unui moment dipolar într-un atom. Cînd se lucrează cu dipoli permanenţi nu este nevoie decît de valoarea acestui moment însăşi.

În al doilea rînd, forţele magnetice sînt mai complicate decît cele electrice. Forţa electrică ce acţionează asupra unei sarcini de probă, q, are expresia $\mathbf{F} = q\mathbf{E}$, fiind paralelă cu cîmpul electric şi proporţională cu sarcina. Forţa magnetică echivalentă este forţa Lorentz $\mathbf{F} = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$, perpendiculară pe cîmpul magnetic şi proporţională cu viteza $\mathbf{v}$ a sarnicii precum şi cu sarcina însăşi.

Problema cîmpului local este simplificată considerabil în magnetism datorită importanţei relativ mici a polarizării induse precum şi datorită faptului că permeabilităţile magnetice sînt mult mai mici decît permitivităţile electrice. Momentele magnetice dipolare sînt aproximativ cu două ordine de mărime mai mici decît momentele electrice întîlnite în mod obişnuit. Similar, susceptibilităţile sînt cu aproximativ două ordine de mărime mai mici decît cele electrice, astfel încît permeabilităţile nu diferă semnificativ de 1, ceea ce înseamnă că mărimile $\mathbf{H}_0$ — cîmpul extern, $\mathbf{H}$ — cîmpul intern măsurabil şi cîmpul local H_{loc}, aproximativ coincid. (Aceste observaţii nu se aplică desigur la feromagnetism, dar această proprietate se va discuta separat ca şi feroelectricitatea.)

În plus, susceptibilitarea magnetică poate fi negativă sau pozitivă. Cînd este pozitivă se vorbeşte de *paramagnetism*, iar cînd este negativă de *diamagnetism*. Momentele magnetice permanente prezintă atît caracteristici de rezonanţă cît şi de relaxare.

Magnetizarea spontană (feromagnetismul) este analog feroelectricităţii, dar se va vedea că în cazul feromagnetismului dipolii permanenţi şi nu cei induşi sînt cei care suferă orientări în cîmpul local, care este el însuşi de origine mai complexă decît cîmpul local.

10.1. MĂRIMI CARACTERISTICE MAGNETISMULUI

Atomii din componenţa substanţelor pot avea momente magnetice; acestea pot avea trei provenienţe în principal: spinul electronilor, momentul cinetic orbital al mişcării în jurul nucleului şi modificarea momentului cinetic orbital, indusă de un cîmp magnetic aplicat. Se va vedea că primele două efecte dau contribuţii paramagnetice la magnetizare, în timp ce al treilea efect dă contribuţie diamagnetică. Este important de remarcat că atomii care au pături electronice complete, au momente de spin şi orbitale nule, astfel încît momentele magnetice permanente sînt asociate păturilor incomplete.

Scanned with OKEN Scanner

Intensitatea de magnetizare (**M**). Pentru a caracteriza magnetizarea unei substanțe se introduce vectorul intensității de magnetizare **M** (sau pe scurt *magnetizare*) care se definește ca suma vectorială a momentelor magnetice ale atomilor (moleculelor) ce compun substanța respectivă raportată la unitatea de volum

$$\mathbf{M} = \frac{\sum_i \boldsymbol{\mu}_i}{V}. \tag{10.1}$$

În sistemul internațional (S.I) intensitatea de magnetizare **M** se măsoară în A/m, ca și intensitatea **H** a cîmpului magnetic.

Susceptibilitatea magnetică (χ_m). Studiile experimentale arată că intensitatea de magnetizare a unei substanțe depinde de cîmpul magnetic extern aplicat acesteia. Pentru unele substanțe, într-un anumit interval de intensități ale cîmpului aplicat și dacă procesul de magnetizare se desfășoară foarte lent (este cvasistatic), această dependență este liniară, adică:

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}. \tag{10.2}$$

Factorul de proporționalitate χ_m reprezintă susceptibilitatea magnetică a substanței respective. Se observă că χ_m este o mărime adimensională. Adesea susceptibilitatea se raportează la 1 mol, fiind denumită susceptibilitate molară (χ_{mol}). Unitatea de măsură în S.I. pentru χ_{mol} este m^3/mol. La fel se definește susceptibilitatea specifică, $\chi_\rho = \chi_m/\rho$ ca fiind raportul dintre χ_m și densitatea ρ a substanței. Unitatea de măsură în S.I. pentru χ_ρ este m^3/kg. Evident, susceptibilitatea molară se obține înmulțind χ_ρ cu masa molară a substanței respective, adică $\chi_{mol} = m_{mol} \cdot \chi_\rho$.

Între inducția magnetică **B**, intensitatea cîmpului magnetic **H** și intensitatea de magnetizare **M** există relația de legătură:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}). \tag{10.3}$$

Ținînd seama de (10.2), această relație se mai poate scrie sub forma

$$\mathbf{B} = \mu_0(1 + \chi_m)\,\mathbf{H} = \mu\mathbf{H} \tag{10.4}$$

unde

$$\mu = \mu_0(1 + \chi_m) \tag{10.5}$$

reprezintă permeabilitatea absolută a substanței respective. În sfîrșit, ținînd seama de definiția permeabilității relative $\mu_r = \mu/\mu_0$, din relația (10.5) se obține

$$\mu_r = 1 + \chi_m \tag{10.6}$$

Scanned with OKEN Scanner

Susceptibilitatea magnetică poate fi atît pozitivă cît și negativă; în primul caz ($\chi_m > 0$ și $\mu_r > 1$) substanțele se numesc *paramagnetice*, iar în al doilea caz ($\chi_m < 0$ și $\mu_r < 1$) se numesc *diamagnetice*. Există de asemenea, o serie de substanțe care prezintă o magnetizare spontană, denumite feromagnetice, la care $\mu_r \gg 1$. La aceste substanțe, de regulă, magnetizarea nu mai este o funcție liniară de cîmp, ci una neliniară mai complicată. Substanțele feromagnetice prezintă o ordonare magnetică spontană a momentelor magnetice atomice; astfel de substanțe sînt denumite cu ordonare magnetică. În categoria substanțelor cu ordonare magnetică intră, pe lîngă cele feromagnetice și alte tipuri de substanțe și anume: antiferomagnetice și ferimagnetice. Proprietățile lor vor fi prezentate împreună în § 10.4.

10.2. DIAMAGNETISMUL IZOLATORILOR

Diamagnetismul înseamnă apariția unei susceptibilități magnetice negative. În cazul unei susceptibilități negative magnetizația este opusă sensului cîmpului. Apariția magnetizării în acest caz se explică pe baza legii lui Lenz care afirmă că ori de cîte ori apare o variație de flux magnetic printr-un circuit, aceasta determină un curent indus prin circuit de un sens astfel încît prin fluxul său se opune variației fluxului inductor. Un asemenea circuit îl constituie electronii în mișcare în atomii, ionii sau moleculele din nodurile rețelei cristaline. Considerăm un electron care se rotește în jurul nucleului cu frecvență ω_0. Electronii în mișcare sînt echivalenți cu un curent. Dacă se aplică un cîmp magnetic extern, curentul respectiv se schimbă așa încît să se opună variației de flux. În absența unui cîmp extern, asupra unui electron aflat pe o orbită circulară acționează forța

$$F = m_0\omega_0^2 r = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$$

de unde rezultă

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_0 r^3}}. \tag{10.7}$$

În prezența unui cîmp magnetic, de inducție B, apare în plus forța Lorentz

$$F = evB = e\omega rB. \tag{10.8}$$

Ecuația echilibrului forțelor se scrie acum sub forma

$$m_0\omega^2 r = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} - e\omega rB. \tag{10.9}$$

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvînd ecuația (10.9) în raport cu ω se obține

$$\omega = \pm \sqrt{\left(\frac{eB}{2m_0}\right)^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_0 r^3}} - \frac{eB}{2m_0}. \tag{10.10}$$

Dacă presupunem că $\frac{eB}{2m_0} \ll \omega_0$, atunci din (10.10) rezultă

$$\omega = \pm \omega_0 - \frac{eB}{2m_0}. \tag{10.11}$$

Semnul $\pm$ din fața lui ω_0 arată că acei electroni a căror momente orbitale erau paralele cu cîmpul sînt încetiniți cu cantitatea $eB/2m_0$, iar cei cu momentele antiparalele cu cîmpul sînt accelerați cu aceeași cantitate. Acest rezultat constituie *teorema lui Larmor*. Această schimbare de frecvență dă naștere la o polarizare magnetică (sau magnetizație). Motivul este că schimbarea frecvenței este echivalentă cu un curent adițional, care are același sens în toți atomii. Curenții inițiali erau însă de sensuri arbitrare și se anulau reciproc. În absența unui cîmp mișcările electronilor, fiind sferic simetrice, nu produc un curent rezultant. Acest lucru este analog cu situația din cazul cristalelor ionice, la care în absența unui cîmp electric extern nu apare un moment dipolar rezultant diferit de zero. În prezența unui cîmp însă, pentru fiecare electron se poate scrie un curent determinat de variația pulsației sale cu cantitatea $\Delta\omega = -eB/2m_0$. Deci

$$I = Ze\Delta\nu = Ze\frac{\Delta\omega}{2\pi} = -\frac{Ze^2B}{4\pi m_0}. \tag{10.12}$$

Momentul magnetic este definit prin relația $\mu = IA$, unde A este aria delimitată de curent, adică

$$\mu = -\frac{Ze^2B}{4\pi m_0}\pi\bar{\rho}^2 = -\frac{Ze^2B}{4m_0}\bar{\rho}^2 \tag{10.13}$$

unde $\bar{\rho}^2$ este distanța pătratică medie a electronului pînă la axa cîmpului ce trece prin nucleu. Dacă cîmpul este în direcția axei Oz, atunci

$$\bar{\rho}^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2. \tag{10.14}$$

Pe de altă parte, distanța pătratică medie a electronilor dintr-un atom pînă la nucleu este

$$\bar{r}^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2 \tag{10.15}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru o distribuție de sarcină cu simetrie sferică $\bar{x}^2 = \bar{y}^2 = \bar{z}^2$ și deci din (10.14) și (10.15) rezultă

$$\bar{\rho}^2 = \frac{2}{3}\bar{r}^2. \tag{10.16}$$

Înlocuind (10.16) în (10.13) se obține valoarea momentului magnetic al unui atom

$$\mu = -\frac{Ze^2B}{6m_0}\bar{r}^2. \tag{10.17}$$

Apoi dacă se notează cu n_0 numărul de atomi pe unitatea de volum, atunci magnetizarea va fi $M = n_0\mu$, adică

$$M = -\frac{n_0Ze^2B}{6m_0}\bar{r}^2. \tag{10.18}$$

Corespunzător, susceptibilitatea diamagnetică are expresia

$$\chi_\alpha = \frac{M}{H} = \frac{\mu_0 M}{B} = -\frac{n_0Ze^2\mu_0}{6m_0}\bar{r}^2. \tag{10.19}$$

Acesta este rezultatul clasic, obținut de Langevin. (Se poate da și o deducere cuantică, care conduce la același rezultat.) Din (10.19) se observă că susceptibilitatea diamagnetică este independentă de temperatură în acest model. Din cele spuse rezultă că toate materialele trebuie să prezinte o susceptibilitate negativă, adică sînt diamagnetice. Cu cît atomul are dimensiuni mai mari cu atît mai mare este mărimea diamagnetismului. Toate materialele au o contribuție negativă la susceptibilitatea magnetică, dar adesea efectele paramagnetice anulează această contribuție. În tabelul 10.2 se dau cîteva valori ale susceptibilității molare pentru unele materiale reprezentative.

Tabelul 10.2.

Nr. crt.	Materialul	$\chi(10^{-6}$ cm^3/mol)	Z	χ/Z
1	He	— 1,9	2	0,95
2	Ne	— 7,2	10	0,72
3	Ar	— 19,4	18	1,07
4	Kr	—28,0	36	0,78
5	Xe	—43,0	54	0,80

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a calcula $\bar{r}^2$, trebuie să se cunoască funcţia de undă pentru toţi electronii din atom, lucru dificil din punct de vedere matematic. Dar se pot face unele aproximaţii: $\sqrt{\bar{r}^2}$ este de ordinul razei primei orbite Bohr: 0,5 Å. Numărul Z se poate lua din tabelul lui Mendeleev şi cu (10.19) se poate calcula χ_a. Este important de remarcat că elementele din grupa a VIII-a sînt convenabile pentru măsurarea susceptibilităţii diamagnetice deoarece ele nu prezintă proprietăţi paramagnetice (avînd păturile electronice complete).

Deoarece susceptibilitatea diamagnetică este negativă, direcţia magnetizaţiei induse este opusă cîmpului magnetic aplicat. Ca urmare cîmpul magnetic are o inducţie B mai mică în regiunea probei decît în absenţa ei. Diamagnetismul complet, sau perfect, ar însemna ca fluxul să fie complet exclus din probă: $B = 0$. Atunci, din relaţia $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ rezultă $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$ şi deci $\chi = -1$. Acest lucru nu se întîlneşte la materialele aflate la temperaturi obişnuite, deoarece razele atomice sau moleculare sînt prea mici. Ca urmare orbitele electronice individuale tind să aibă momente opuse unul altuia. În plus curenţii electronici nu ocupă întreg spaţiul probei. În capitolul 9, la supraconductibilitate, s-a arătat că anumite materiale supraconductoare sînt într-adevăr diamagneţi perfecţi. Ele se comportă ca şi cum proba ar fi o moleculă mare cu electronii orbitali de raze egale cu raza probei.

10.3. PARAMAGNETISMUL IZOLATORILOR

10.3.1. CARACTERISTICI GENERALE

Paramagnetismul este proprietatea unor materiale de a avea o susceptibilitate magnetică pozitivă. Această proprietate este analogă cu polarizabilitatea electrică de orientare şi se datoreşte momentelor magnetice permanente ale atomilor ce compun substanţa respectivă. Direcţia de magnetizare este paralelă cu cîmpul magnetic aplicat.

Momentele magnetice permanente ale atomilor rezultă din momentele cinetice de spin ale electronilor, mişcarea orbitală a electronilor şi momentele magnetice nucleare.

Considerarea simultană a celor trei contribuţii ar fi dificilă, aşa încît ele vor fi studiate separat. Dar, în cele ce urmează se vor neglija momentele magnetice nucleare, deoarece ele sînt cu trei ordine de mărime mai mici decît momentele electronului.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a calcula $\bar{r}^2$, trebuie să se cunoască funcția de undă pentru toți electronii din atom, lucru dificil din punct de vedere matematic. Dar se pot face unele aproximații: $\sqrt{\bar{r}^2}$ este de ordinul razei primei orbite Bohr: 0,5 Å. Numărul Z se poate lua din tabelul lui Mendeleev și cu (10.19) se poate calcula χ_a. Este important de remarcat că elementele din grupa a VIII-a sînt convenabile pentru măsurarea susceptibilității diamagnetice deoarece ele nu prezintă proprietăți paramagnetice (avînd păturile electronice complete).

Deoarece susceptibilitatea diamagnetică este negativă, direcția magnetizației induse este opusă cîmpului magnetic aplicat. Ca urmare cîmpul magnetic are o inducție B mai mică în regiunea probei decît în absența ei. Diamagnetismul complet, sau perfect, ar însemna ca fluxul să fie complet exclus din probă: $B = 0$. Atunci, din relația $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ rezultă $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$ și deci $\chi = -1$. Acest lucru nu se întîlnește la materialele aflate la temperaturi obișnuite, deoarece razele atomice sau moleculare sînt prea mici. Ca urmare orbitele electronice individuale tind să aibă momente opuse unul altuia. În plus curenții electronici nu ocupă întreg spațiul probei. În capitolul 9, la supraconductibilitate, s-a arătat că anumite materiale supraconductoare sînt într-adevăr diamagneți perfecți. Ele se comportă ca și cum proba ar fi o moleculă mare cu electronii orbitali de raze egale cu raza probei.

10.3. PARAMAGNETISMUL IZOLATORILOR

10.3.1. CARACTERISTICI GENERALE

Paramagnetismul este proprietatea unor materiale de a avea o susceptibilitate magnetică pozitivă. Această proprietate este analogă cu polarizabilitatea electrică de orientare și se datorește momentelor magnetice permanente ale atomilor ce compun substanța respectivă. Direcția de magnetizare este paralelă cu cîmpul magnetic aplicat.

Momentele magnetice permanente ale atomilor rezultă din momentele cinetice de spin ale electronilor, mișcarea orbitală a electronilor și momentele magnetice nucleare.

Considerarea simultană a celor trei contribuții ar fi dificilă, așa încît ele vor fi studiate separat. Dar, în cele ce urmează se vor neglija momentele magnetice nucleare, deoarece ele sînt cu trei ordine de mărime mai mici decît momentele electronului.

Scanned with OKEN Scanner

Elementele sau compușii care au un moment magnetic rezultant permanent și deci o susceptibilitate pozitivă, sînt următoarele:

— *elemente a căror atomi au un număr impar de electroni*; între acești electroni va exista cel puțin unul care nu are pereche. Elementele de acest tip sînt cele din grupele I, III, V și VII ale tabelului periodic. Trebuie totuși să se analizeze cu atenție aceste elemente, deoarece dacă atomii formează molecule biatomice, electronii se pot împerechea (de exemplu H_2, Cl_2, etc.);

— *elemente a căror atomi au pături interioare incomplete*; asemenea elemente sînt pămînturile rare ($Z = 57—72$ și $91—102$) precum și elementele de tranziție (tabelul 10.3). Trebuie precizat că, uneori, păturile electronice exterioare ale atomilor încep să se ocupe înainte ca păturile interioare să fie complet ocupate.

Tabelul 10.3

Elementul	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Z	21	22	23	24	25	26	27	28	39	40	41	42	43	44	45	46
Elementul	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Iv	Pt								
Z	71	72	73	74	75	76	77	78								

Păturile interne incomplete pot fi paramagnetice datorită neîmperecherii tuturor electronilor. În legătură cu aceasta, între pămînturile rare și elementele de tranziție există următoarea deosebire: la elementele de tranziție pătura incompletă este cea imediat interioară celei de valență, pe cînd la pămînturile rare între pătura de valență și cea incomplet ocupată există o pătură complet ocupată. Ca urmare, electronii din păturile incomplete ale pămînturilor rare vor tinde să fie mai puțin afectați de păturile vecine decît cei din elementele de tranziție;

— *elementele ce conțin radicali liberi*; anumiți compuși organici au un singur electron de valență, neîmperecheat. În anumite condiții acești compuși — numiți radicali liberi — pot fi chimic stabili. Exemplul tipic este DPPH — difenilpicrilhidrazila — care are o masă molară de aproximativ 0,4 kg/mol;

— *metalele*; în metale, electronii se comportă în multe privințe ca și cum ar fi liberi să se miște prin rețeaua cristalină, exact ca și moleculele unui gaz. Acești electroni tind să se împerecheze dar, după cum s-a constatat, legile statistice indică totuși posibilitatea existenței unor electroni

neîmperecheați care determină un paramagnetism slab, independent de temperatură, denumit paramagnetism Pauli.

O cerință fundamentală pentru existența paramagnetismului solidelor este ca momentele magnetice individuale să aibă un anumit grad de izolare. Dacă n-ar fi așa și dacă funcțiile lor de undă s-ar suprapune prea mult, atunci, conform principiului lui Pauli, electronii ar trebui să se împerecheze dînd un moment magnetic nul. La elementele de tranziție, și într-o măsură mai mare la pămînturile rare, izolarea este rezultatul despărțirii păturilor interne incomplete de cele externe. La radicalii liberi electronul neîmperecheat este izolat prin structuri moleculare complicate. Paramagnetismul atomilor cu un număr impar de electroni de valență se observă adesea în cazul cînd acești atomi sînt introduși ca o impuritate, în concentrație mică, într-o rețea diamagnetică.

10.3.2. ECUAȚIA LUI LANGEVIN PENTRU PARAMAGNETISM

Susceptibilitatea paramagnetică a unei substanțe paramagnetice se poate calcula considerînd că aceasta are în nodurile de rețea atomi, molecule, ioni etc. cu momente magnetice dipolare permanente. Această situație este exact cea întîlnită la polarizarea electrică de orientare (cap. 6).

Momentele magnetice dipolare permanente sînt presupuse independente între ele și orientate arbitrar în absența unui cîmp magnetic extern. Dacă se plasează substanța respectivă într-un cîmp magnetic extern, de inducție **B**, atunci momentele magnetice permanente tind să se orienteze paralel cu cîmpul. Energia potențială de interacțiune între un dipol de moment magnetic μ și cîmp are expresia

$$U = -\mu \cdot \mathbf{B}. \tag{10.20}$$

Mișcarea de agitație termică se opune tendinței de orientare a dipolilor paralel cu cîmpul, așa încît la echilibru termic dipolii fac un unghi $\theta \neq 0$ cu cîmpul. Atunci

$$U = -\mu B \cos \theta. \tag{10.21}$$

Deci, momentul magnetic efectiv trebuie considerat a fi $\mu \cos \theta$. Dacă numărul de dipoli pe unitatea de volum este n_0, atunci intensitatea de magnetizare M poate fi scrisă sub forma

$$M = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{M} \mu_i \cos \theta_i = \frac{|\mu| \sum_{i=1}^{N} \cos \theta_i}{V} = \frac{N}{V} |\mu| \frac{\sum_{i=1}^{N} \cos \theta_i}{N},$$

Scanned with OKEN Scanner

sau

$$M = n_0 |\mu| \langle \cos \theta \rangle, \tag{10.22}$$

unde $\langle \cos \theta \rangle$ este valoarea medie a lui $\cos \theta$. Această medie se calculează presupunînd că, la echilibru termic, atomii din probă sînt distribuiți după legea lui Boltzmann. Atunci se poate arăta că

$$\langle \cos \theta \rangle = \operatorname{cth} a - \frac{1}{a} \equiv L(a), \tag{10.23}$$

unde

$$a = \frac{|\mu| B}{kT}, \quad k = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}. \tag{10.24}$$

Funcția $L(a)$ din (10.23) se numește *funcție lui Langevin*. Introducînd (10.23) în (10.22) se obține

$$M = n_0 |\mu| L(a). \tag{10.25}$$

Această relație este cunoscută sub denumirea de *legea lui Langevin* pentru paramagnetism.

Considerăm mai întîi cazul temperaturilor înalte $|\mu| B \ll kT$, adică $a \ll 1$. În acest caz, în dezvoltarea în serie a funcției cth a

$$\operatorname{cth} a = \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \ldots, \tag{10.26}$$

este suficient să se rețină primii doi termeni. Înlocuind această aproximație în expresia lui $L(a)$, rezultă

$$L(a) \simeq \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{1}{a} = \frac{a}{3} = \frac{|\mu| B}{3kT} \tag{10.27}$$

și corespunzător

$$M = \frac{n_0 |\mu|^2 B}{3kT}. \tag{10.28}$$

Cum $\chi = \dfrac{\mu_0 M}{B}$ (prin definiție), rezultă mai departe

$$\chi_p = \frac{n_0 \mu_0 |\mu|^2}{3kT} = \frac{C}{T} \tag{10.29}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde

$$C = \frac{n_0 \mu_0 |\boldsymbol{\mu}|^2}{3k} \qquad (10.30)$$

este *constanta Curie*.

Rezultatul (10.29) este cunoscut sub numele de *legea lui Curie* și se aplică în limita $|\boldsymbol{\mu}| B \ll kT$. Pentru un electron $|\boldsymbol{\mu}|$ este de ordinul magnetonului Bohr-Procopiu $\mu_B = 9{,}27 \cdot 10^{-24}$ A · m². Dacă se consideră un cîmp cu $B = 1$ T și o temperatură obișnuită $T = 300$ K, rezultă $\frac{|\boldsymbol{\mu}| B}{kT} \simeq 2 \cdot 10^{-3}$. În aceste condiții se poate considera aproximația anterioară ca fiind aplicabilă. Acest lucru este bine verificat experimental; în fig. 10.1 se arată rezultatele experimentale pentru dependența susceptibilității paramagnetice a sulfatului de cupru, de temperatură. Se constată o foarte bună concordanță cu legea lui Curie.

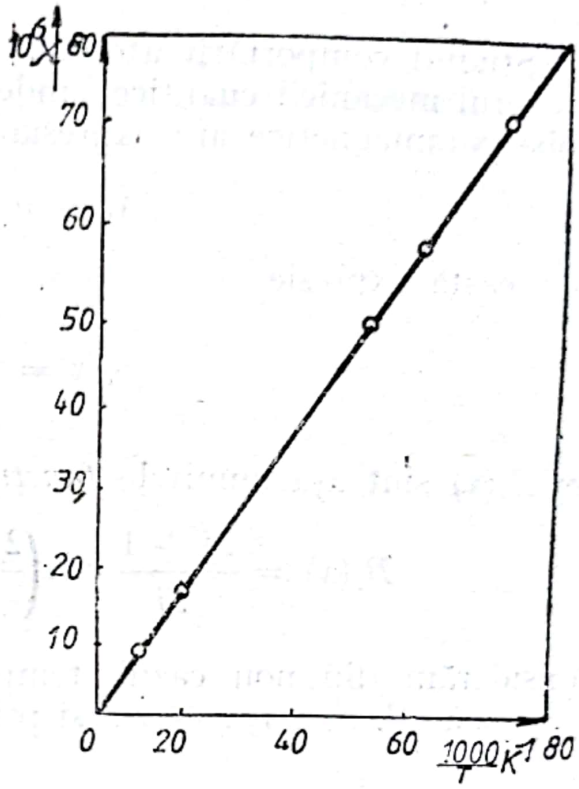


Fig. 10.1

10.3.3. TEORIA CUANTICĂ A PARAMAGNETISMULUI

La deducerea formulei (10.25) se presupune că dipolii magnetici pot avea orice orientare în spațiu. Totuși, conform mecanicii cuantice, momentele magnetice sînt cuantizate, în sensul că mărimea lor poate lua numai valori discrete și pot exista numai anumite orientări în spațiu ale vectorului moment magnetic în raport cu direcția dată (de exemplu în raport cu B). Momentul magnetic mediu al unui atom (sau ion) iber este dat de expresia:

$$\boldsymbol{\mu}_{med} = -\frac{e}{2m_0} g \mathbf{J}, \qquad (10.31)$$

unde $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ este momentul cinetic total, iar g este factorul lui Landé. Reamintim că $J = \sqrt{j(j+1)}\,\hbar$, iar energia de interacțiune U dintre cîmpul magnetic și dipolul magnetic are expresia

$$U = m_j \mu_B \, gB, \; m_j = 0, \pm 1, \ldots, \pm j. \qquad (10.32)$$

Scanned with OKEN Scanner

Studiul comportării atomilor în cîmpuri magnetice se realizează în cadrul mecanicii cuantice, unde se arată că magnetizarea M a unei probe paramagnetice are expresia

$$M = n_0 g j \mu_B B_j(x). \tag{10.33}$$

În această expresie

$$x = \frac{jg\mu_B B}{kT}. \tag{10.34}$$

iar $B_j(x)$ sînt așa numitele *funcții Brillouin*, definite prin relația

$$B_j(x) = \frac{2j+1}{2j} \operatorname{cth}\left(\frac{2j+1}{2j} x\right) - \frac{1}{2j} \operatorname{cth}\left(\frac{1}{2j} x\right). \tag{10.35}$$

Considerăm din nou cazul temperaturilor înalte, adică $x \ll 1$; în acest caz $\operatorname{cth} x \simeq 1/x + x/3$ și prin înlocuire în (10.35) se obține

$$B_j(x) \simeq \frac{j+1}{3j} x \tag{10.36}$$

Apoi, folosind expresia (10.34) pentru x, rezultă

$$M \simeq n_0 g^2 \mu_B^2 j(j+1) \frac{B}{3kT}. \tag{10.37}$$

Atunci susceptibilitatea paramagnetică capătă expresia

$$\chi_p = \frac{n_0 \mu_0 |\mu|^2}{3kT}, \tag{10.38}$$

în concordanță cu legea lui Curie (10.29).

10.4. SUBSTANȚE CU ORDONARE MAGNETICĂ

Substanțele cu ordonare magnetică au proprietatea că momentele magnetice ale atomilor componenți prezintă o aliniere spontană (fără prezența unui cîmp magnetic exterior). Această ordonare a fost observată la foarte multe substanțe cristaline, fiind un fenomen foarte răspîndit, în special la temperaturi joase. În ultima vreme s-a stabilit că ordonarea magnetică apare și la cîteva substanțe amorfe, adică ea

Scanned with OKEN Scanner

nu este caracteristică numai substanțelor cu dispunere ordonată a atomilor (cristaline).

Se deosebesc următoarele tipuri de substanțe cu ordonare magnetică:

a) *Substanțe feromagnetice*; în cazul acestora momentele magnetice ale atomilor se dispun paralelel între ele (fig. 10.2, a). Exemple tipice de astfel de substanțe sînt: Fe, Co, Ni, Gd și diferitele lor aliaje. De asemenea, se cunosc și unii compuși cu proprietăți feromagnetice, cum ar fi EuO, CrTe, MnS, USe, $CdGr_2Se_4$ etc.

În cazul substanțelor feromagnetice se constată că intensitatea de magnetizare **M** depinde neliniar de intensitatea **H** a cîmpului magnetic aplicat lor. Reprezentînd grafic funcția $M = M(H)$ se obține așa numita curbă de magnetizare care, în cazul substanțelor feromagnetice, este deci neliniară. În plus, substanțele feromagnetice prezintă așa numitul fenomen de histerezis, ceea ce înseamnă că **M** nu se anulează odată cu anularea lui **H**.

Există o temperatură T_c, numită *temperatură Curie*, peste care propietatea de feromagnetism dispare. În jurul acestei temperaturi se constată că proprietățile nemagnetice ale substanțelor feromagnetice, cum ar fi de exemplu căldura specifică, prezintă anomalii în ceea ce privește dependența de temperatură.

b) *Substanțe antiferomagnetice* cu ordonare magnetică coliniară; în cazul acestora momentele magnetice atomice se dispun antiparalel între ele (fig. 10.2, b). Exemple de astfel de substanțe sînt metalele: Mn, Gr, Sm, Nd, Eu, Cm, precum și o serie de compuși ca CoO, MnO, UO_2, etc. Ordonarea magnetică de tipul celei din figura b se numește coliniară deoarece momentele magnetice vecine dintr-o anumită subrețea A sau B, se dispun pe o aceeași dreaptă suport, dar antiparalel.

Fiecare dintre cele două subrețele, A și B, prezintă o intensitate de magnetizare nenulă, de valoare mare. Dar substanța antiferomagnetică

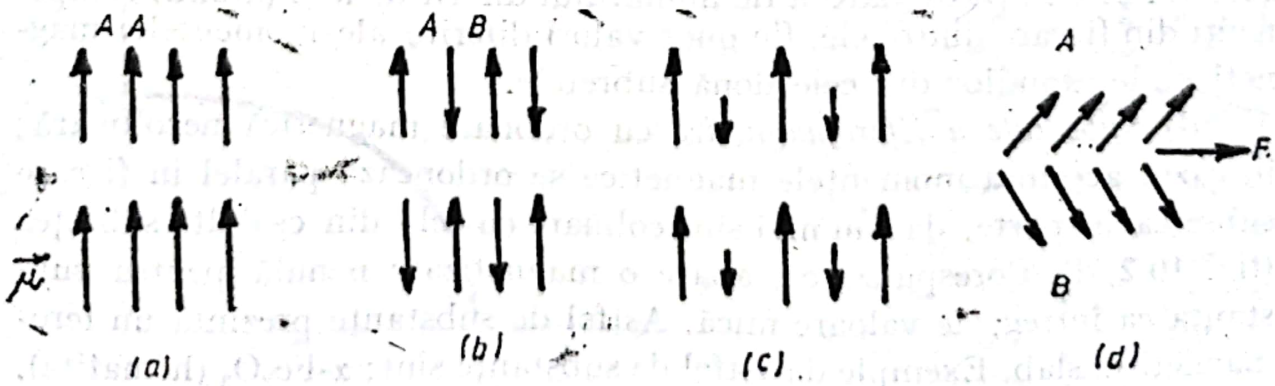


Fig. 10.2

prezintă, ca întreg, o intensitate de magnetizare nulă, dat fiind orientările opuse ale momentelor magnetice din cele două subrețele. Ca urmare, starea antiferomagnetică a substanțelor poate fi observată numai indirect. Anume există o temperatură T_N — *numită temperatură Neel* la care ordonarea magnetică spontană din fiecare subrețea dispare. Sub temperatura T_N substanța este antiferomagnetică, iar peste aceasta devine paramagnetică. La temperatura T_N se constată maxime accentuate ale capacității calorice, precum și anomalii ale dependenței susceptibilității magnetice de temperatură. Tocmai aceste comportări pun în evidență proprietatea de feromagnetism la substanțele respective.

Alegerea subrețelelor A și B se face astfel încît interacțiunile de tipul $A-B$ dintre doi atomi din cele două subrețele să fie mult mai puternice decît cele de tipul $A-A$ sau $B-B$ dintre doi atomi din aceeași rețea. Cele două subrețele se interpătrund, astfel încît fiecare atom dintr-o subrețea are drept vecini cei mai apropiați numai atomi din cealaltă subrețea și invers. O astfel de situație apare, de exemplu, în cazul rețelelor cubice cu volum centrat și permite o descriere convenabilă a proprietăților de antiferomagnetism.

c) *Substanțe ferimagnetice*, denumite pe scurt *ferite;* în cazul acestora momentele magnetice ale atomilor din cele două substanțe au, de asemenea, orientări opuse, dar diferă între ele ca valoare (fig. 10.2, c). Corespunzător, intensitatea de magnetizare a unei astfel de substanțe, privită ca întreg, nu mai este nulă. Substanțele ferimagnetice prezintă o magnetizare spontană de valoare ridicată, comparabilă de multe ori cu cea a substanțelor feromagnetice.

Principalele tipuri de ferite cunoscute în prezent sînt:

— *cu structură spinelică*, de exemplu $NiOFe_2O_3$, $MnOFe_2O_3$

— *cu structură hexagonală*, de exemplu $BaFe_{12}O_{19}$, $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$

— *cu structură de granat*, de exemplu: $Gd_3Fe_5O_{12}$, $Y_3Fe_5O_{12}$

Faptul că cele două subrețele dintr-o ferită au intensități de magnetizare diferite se poate datora fie numărului diferit de ioni (atomi) componenți din fiecare dintre ele, fie unor valori diferite ale momentelor magnetice ale atomilor din cele două subrețele.

d) *Substanțe antiferomagnetice* cu ordonare magnetică necoliniară; în cazul acestora momentele magnetice se ordonează paralel în fiecare subsețea în parte, dar nu mai sînt colinare cu cele din cealaltă subrețea (fig. 10.2, d). Corespunzător, apare o magnetizare nenulă pentru substanța ca întreg, de valoare mică. Astfel de substanțe prezintă un feromagnetism slab. Exemple de astfel de substanțe sînt: α-Fe_2O_3 (hematita), $CoCO_3$ și $SmFeO_3$.

Scanned with OKEN Scanner

10.4.1. FEROMAGNETISMUL

a) *Proprietățile substanțelor feromagnetice.* După cum s-a precizat anterior, feromagnetismul este proprietatea unor substanțe de a prezenta o magnetizare spontană, chiar în absența unui cîmp magnetic extern. Aceste substanțe se caracterizează prin următoarele proprietăți:

1) Intensitatea de magnetizare spontană depinde de temperatură, variind de la o valoare maximă M_{max} pentru $T = 0$ pînă la valoarea zero pentru o valoare T_c a temperaturii, numită *temperatură Curie feromagnetică* (fig. 10.3);

2) Peste temperatura Curie feromagnetică materialele feromagnetice devin paramagnetice, avînd o susceptibilitate dată de o formulă modificată a lui Curie

$$\chi_p = \frac{C}{T - T_c} \tag{10.39}$$

denumită legea Curie-Weiss. Sub temperatura T_c, susceptibilitatea χ nu este definită deoarece în această situație corpurile feromagnetice prezintă o magnetizare spontană;

3) Volumul unui cristal feromagnetic nu este magnetizat în întregime în aceeași direcție, ci cuprinde regiuni de magnetizare uniformă numită *domenii de magnetizare* (fig. 10.4), orientate întîmplător. Ca urmare, din punct de vedere macroscopic un feromagnet apare adesea fără o magnetizare spontană.

4) Substanțele feromagnetice prezintă fenomenul de histerezis. Anume dacă se trasează graficul de variație a inducției magnetice B în funcție de intensitatea cîmpului magnetic exterior aplicat unei sub-

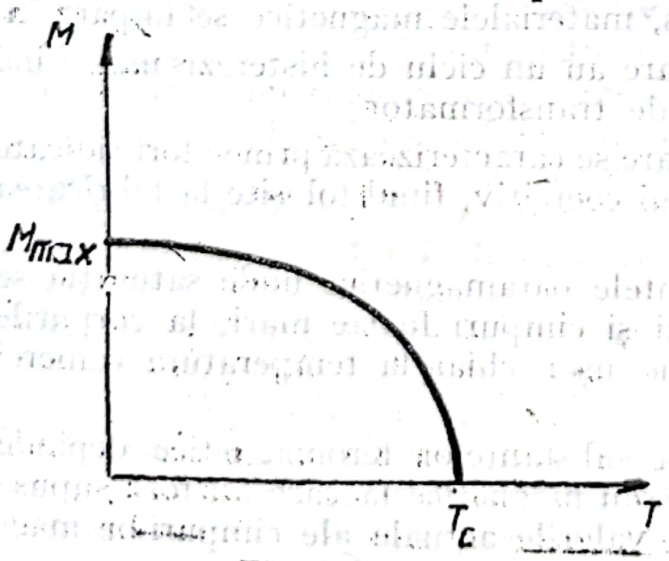


Fig. 10.3

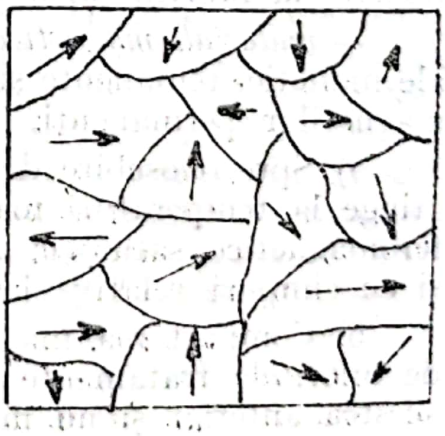


Fig. 10.4

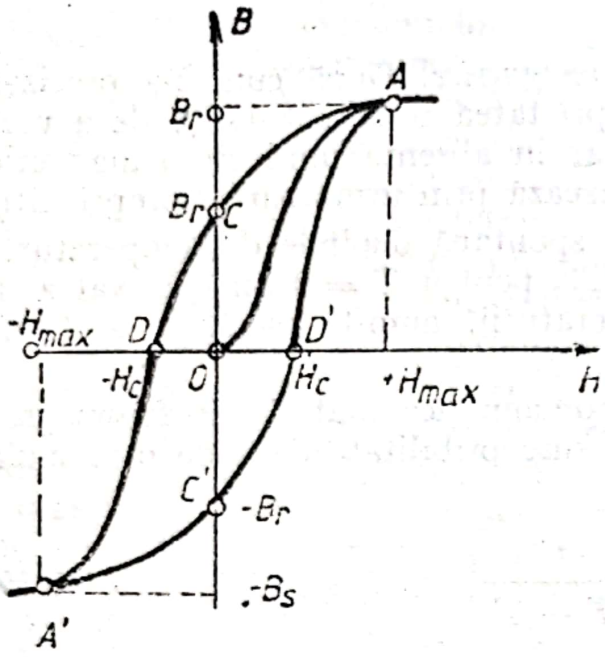


Fig. 10.5

stanțe feromagnetice, inițial nemagnetizată, se obține curba OA (fig. 10.5), numită curbă de primă magnetizare. După ce s-a atins saturația, prin scăderea intensității cîmpului magnetic inducția magnetică nu scade după curba AO și după ACD; ca urmare cînd $H = 0$, valoarea lui B nu devine egală cu zero, ceea ce arată că substanța a rămas magnetizată. Valoarea OC a lui B se numește *inducție magnetică remanentă* și se notează cu B_r. Pentru a demagnetiza substanța trebuie să i se aplice un cîmp de sens opus. Valoarea OD a intensității cîmpului magnetic, necesară demagnetizării substanței, se numește *cîmp coercitiv* (H_c). Dacă H crește în continuare, în sens contrar, magnetizarea probei este opusă celei inițiale, crescînd la început mai rapid, apoi mai lent, pînă la atingerea valorii de saturație $-B_s$. Scăzînd apoi cîmpul de la $-H_{max}$ la zero, inducția magnetică în probă scade la valoarea $-B_r$ și apoi se anulează la o valoare a cîmpului egală cu H_c. În continuare inducția B crește pînă la valoarea B_s, care se atinge pentru $H = H_{max}$.

Curba închisă $ACDA'C'D'A$ se numește *curbă de histerezis*. Cunoașterea acestei curbe prezintă interes din punct de vedere practic. În funcție de mărimea ciclului de histerezis, materialele magnetice se împart în:

— *materiale magnetice moi*, care au un ciclu de histerezis mic, fiind folosite la fabricarea miezurilor de transformator;

— *materiale magnetice dure*, care se caracterizează prin valori ridicate ale inducției remanente și cîmpului coercitiv, fiind folosite la fabricarea magneților permanenți.

5) Spre deosebire de substanțele paramagnetice unde saturația se atinge la temperaturi foarte mici și cîmpuri foarte mari, la corpurile feromagnetice saturația se obține ușor chiar la temperatura camerei și cu cîmpuri relativ slabe.

6) Comportarea magnetică a substanțelor feromagnetice depinde de diferitele tratamente termice sau magnetice la care au fost supuse acestea anterior și nu numai de valorile actuale ale cîmpurilor magnetice aplicate.

Scanned with OKEN Scanner

7) Studiile experimentale și teoretice au arătat că feromagnetismul este determinat atît de electronii „legați" de atomi cît și de electronii liberi; feromagnetismul electronilor liberi este cunoscut sub denumirea de *feromagnetism de bandă*.

b) *Originea forțelor ce determină ordonarea magnetică*. Proprietățile prezentate anterior precum și altele ce vor fi arătate ulterior, se explică pe baza ordonării magnetice care apare la substanțele feromagnetice. Ele sînt deci o consecință directă a alinierii momentelor magnetice ale atomilor și deci înțelegerea lor se reduce la cunoașterea tipului de interacțiune ce determină alinierea spontană a momentelor magnetice ale atomilor.

Într-un cristal există două tipuri fundamentale de interacțiuni: electrice și magnetice. Ne putem convinge ușor că apariția unei magnetizări spontane este rezultatul interacțiunilor electrice din rețea. Astfel, dacă am admite că alinierea momentelor magnetice se datorește unui cîmp magnetic intern cristalului feromagnetic, a cărui inducție efectivă o notăm cu B_{ef}, atunci energia de interacțiune a unui atom de moment magnetic μ cu acest cîmp este de ordinul de mărime μB_{ef}. Cînd substanța feromagnetică se află la temperarura Curie T_c, alinierea momentelor magnetice dispare, ceea ce înseamnă că energia de agitație termică kT_c devine egală cu cea de interacțiune magnetică

$$kT_c = \mu B_{ef}. \tag{10.40}$$

Pentru Fe și Co, temperatura Curie este de ordinul $T_c \simeq 1000$ K; considerînd valoarea momentului magnetic μ al unui atom de ordinul unui magneton Procopiu-Bohr, adică $\mu = \mu_B = 9{,}27 \cdot 10^{-24}$ A $\cdot$ m^2 și luînd constanta lui Boltzmann $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/K, din (10.40) deducem pentru inducția cîmpului efectiv valoarea $B_{ef} \simeq 1{,}4 \cdot 10^3$ T. Pe de altă parte, energia de interacțiune dintre doi dipoli magnetici poate fi calculată aproximativ cu expresia $\mu \cdot \mu_B^2/a^3$, unde a este constanta rețelei cristaline. Această energie corespunde la un cîmp magnetic de inducție B_{dipol}, a cărui valoare rezultă din condiția $\mu_0 \mu_B^2/a^3 \simeq \mu_B B_{dipol}$. Considerînd pentru a o valoare de ordinul 1 A $= 10^{-10}$ m, atunci se obține: $B_{dipol} \simeq 1{,}5$ T. Rezultă deci că interacțiunea dipol-dipol este cu 3 ordine de mărime mai mică decît cea magnetică considerată în (10.40). Aceasta înseamnă că interacțiunea magnetică a atomilor din rețea poate explica ordonarea magnetică numai pentru substanțele a căror temperatură Curie ar fi de ordinul 1 K (deoarece în acest caz din (10.40) ar rezulta $B_{ef} \simeq 1{,}4$ T). Cum în realitate acest lucru nu se întîmplă, conchidem că singura interacțiune responsabilă de ordonarea magnetică este cea electrică.

Scanned with OKEN Scanner

c) *Interacțiunea de schimb*. Frenckel și Heisenberg au arătat că interacțiunea electrică dintre doi atomi vecini apare numai atunci cînd norii lor electronici se interpătrund. Energia corespunzătoare acestei interacțiuni cuprinde o parte ce nu depinde de orientarea spinilor electronilor celor doi atomi și o alta care depinde. Partea de energie coulombiană de interacțiune care depinde de orientarea spinilor electronilor se numește *energie de schimb*. Ea conduce la valori diferite pentru energiile a doi electroni cu spinii paraleli și respectiv antiparaleli.

Energia de schimb are pentru doi atomi vecini următoarea expresie

$$W_{schimb} = -2\mathcal{J}(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) = -2\mathcal{J}S_1S_2\cos\varphi \qquad (10.41)$$

unde $\mathbf{S}_1$ și $\mathbf{S}_1$ sînt spinii totali ai celor doi atomi, φ este unghiul dintre spini, iar $\mathcal{J}$ este un parametru denumit *integrală de schimb*. Dacă $\mathcal{J} > 0$ atunci valoarea minimă pentru energia de schimb se obține cînd $\varphi = 0$, adică pentru orientarea paralelă a spinilor celor doi atomi. Dacă $\mathcal{J} < 0$, atunci energia de schimb va avea valoarea minimă dacă $\varphi = 180°$, adică pentru orientarea antiparalelă a spinilor. Prima situație corespunde feromagnetismului, iar cea de-a doua antiferomagnetismului. Această explicație, bazată pe energia de schimb, rezultă folosind legile teoriei cuantice, adică presupunînd că interacțiunea dintre atomii vecini are un caracter cuantic.

În figura 10.6 se arată dependența integralei de schimb $\mathcal{J}$ de raportul dintre constanta a a rețelei cristaline și diametrul d al orbitelor electronilor din pătura $3d$ pentru atomii metalelor de tranziție din grupa fierului. Se observă că pentru $a/d > 1{,}5$ integrala de schimb este pozitivă, iar pentru $a/d < 1{,}5$ — negativă. Conform celor menționate anterior înseamnă că dintre toate metalele de tranziție din grupa fierului, numai Fe (faza α), Co și Ni vor prezenta feromagnetism. Manganul cromul și alte elemente din această grupă și Fe (faza γ) nu sînt deci feromagnetice. Dacă însă constanta rețelei manganului se mărește pînă ce raportul a/d depășește valoarea 1,5 atunci este de așteptat ca el să devină feromagnetic. Astfel, dacă se introduce în mangan o cantitate mică de azot, aceasta determină

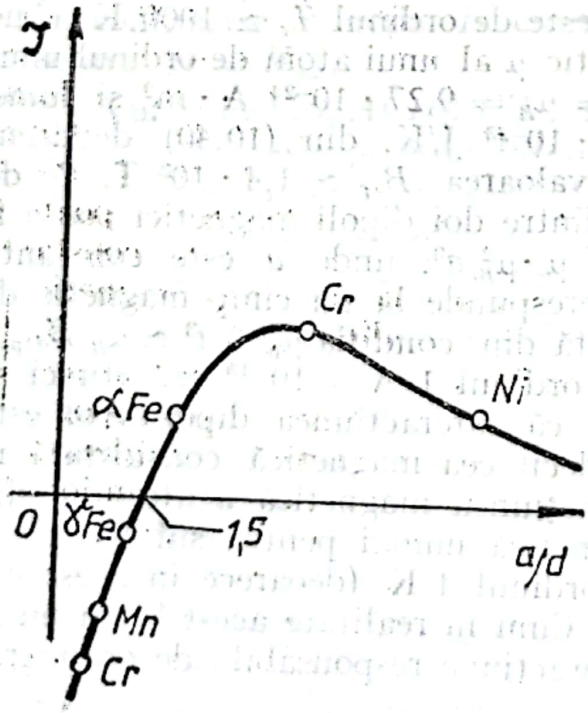


Fig. 10.6

creşterea constantei reţelei şi apariţia feromagnetismului. Feromagnetice sînt, de asemenea, o serie de aliaje cum ar fi Mn—Cu—Al (aliajul Heusler), precum şi compuşii MnSb, Mn—Bi etc., la care atomii de mangan se află la distanţe mai mari decît în reţeaua de mangan pur.

Aşadar prezenţa în atomi a unor pături electronice interne incomplete şi semnul pozitiv al integralei de schimb sînt condiţii ce determină orientarea paralelă a spinilor şi deci apariţia feromagnetismului.

d) *Metoda cîmpului molecular*. Pentru a explica proprietăţile de bază ale substanţelor feromagnetice, P. Weiss a postulat existenţa unui cîmp molecular intern $\mathbf{H}_m$ proporţional cu intensitatea de magnetizare spontană din probă

$$\mathbf{H}_m = \lambda \mathbf{M} \tag{10.42}$$

unde λ este *constanta de cîmp a lui Weiss*. Acesta a fost denumit şi *cîmp efectiv*, în sensul că acţionează ca un cîmp magnetic, deşi natura lui nu a fost cunoscută la început. În prezent se ştie că acest cîmp este creat de interacţiunea de schimb dintre atomi. Constanta de cîmp λ este proporţională cu integrala de schimb, încît se poate considera că metoda cîmpului molecular este o aproximaţie a metodei interacţiunii de schimb. Dat fiind însă simplitatea metodei cîmpului molecular şi faptul că ea conduce la rezultate calitative în concordanţă cu observaţiile experimentale, se va prezenta mai întîi această metodă şi apoi se va arăta cum se pune problema în cadrul teoriei cuantice.

În prezenţa unui cîmp magnetic extern, de intensitate $\mathbf{H}$, aplicat unei substanţe feromagnetice, asupra fiecărui dipol magnetic atomic acţionează, conform ipotezei lui Weiss, un cîmp total de intensitate $\mathbf{H} + \lambda \mathbf{M}$. Considerînd un model simplificat, asemănător cu cel din cazul paramagnetismului, se poate scrie pentru intensitatea de magnetizare o expresie analogă cu (10.33), în care pur şi simplu cîmpul $\mathbf{H}$ este înlocuit prin $\mathbf{H} + \lambda \mathbf{M}$

$$M = n_0 g j \mu_B B_j(x), \tag{10.43}$$

unde $B_j(x)$ este funcţia lui Brillouin, iar

$$x = \frac{\mu_0 g \mu_B j}{kT} (H + \lambda M) \tag{10.44}$$

Urmînd sugestia lui Weiss că un material feromagnetic este magnetizat la saturaţie la un cîmp extern nul sau foarte slab, se poate obţine o expresie pentru intensitatea de magnetizare spontană. Pentru aceasta se consideră condiţia $H = 0$ în (10.44), ceea ce conduce la expresia

$$x = \frac{\mu_0 g \mu_B j \lambda}{kT} M(T). \tag{10.45}$$

Scanned with OKEN Scanner

Aici s-a scris $M(T)$ în loc de M pentru a se pune în evidență dependența de temperatură a intensității de magnetizare. Dacă se notează

$$M(0) = n_0 g j \mu_B \tag{10.46}$$

atunci din (10.45) se obține

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \frac{kTx}{n_0 \mu_0 \lambda g^2 j^2 \mu_B^2}. \tag{10.47}$$

Pe de altă parte, din (10.43) rezultă

$$\frac{M(T)}{M(0)} = B_j(x). \tag{10.48}$$

Înainte de a obține o soluție comună pentru ecuațiile (10.47) și (10.48), să observăm că $B_j(x) \to 1$ cînd $x \to \infty$ (adică, echivalent, cînd $T \to 0$). Înseamnă atunci că $M(0)$ este valoarea maximă a intensității de magnetizare și ea se atinge cînd temperatura probei se reduce la zero.

Pentru a obține soluția comună pentru ecuațiile (10.47) și (10.48), se reprezintă pe un același grafic ambele expresii pentru $M(T)/M(0)$ în funcție de x (fig. 10.7). Din figură se observă că există o temperatură critică $T = T_c$ care este tocmai temperatura Curie, pentru care dreapta (10.47) este tangentă la curba Brillouin (10.48) în origine. Sub această temperatură ($T < T_c$) există două puncte de intersecție: unul în $x = 0$ care nu corespunde la o situație de echilibru pentru magnetizarea substanței și unul într-un punct P ce corespunde la o magnetizare spontană a acesteia. Deci sub o anumită temperatură critică T_c într-un material feromagnetic poate exista o magnetizare chiar în absența unui cîmp magnetic aplicat lui. La temperatura $T = T_c$ sau peste ea ($T > T_c$), singura intersecție posibilă este pentru valoarea $M(T)/M(0) = 0$, ceea ce înseamnă că intensitatea de magnetizare spontană se anulează.

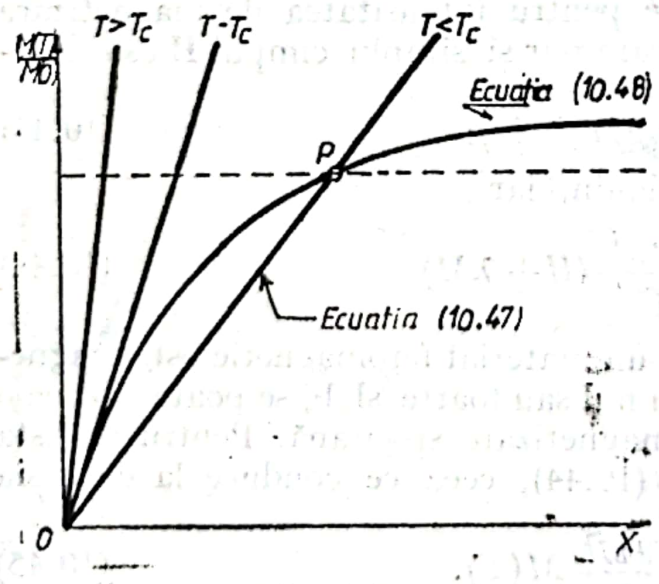


Fig. 10.7

Dacă se consideră situația $x \to 0$, atunci funcția Brillouin poate fi aproximată prin expresia

$$B_j(x) \simeq \frac{j+1}{3j} x, \tag{10.49}$$

neglijind termenii de ordin superior în x din dezvoltarea sa în serie. Panta funcției $B_j(x)$ în origine are deci expresia $(j+1)/3j$. Pe de altă parte panta dreptei M(T)/M(0) din ecuația (10.47) are, pentru temperatura $T = T_c$, valoarea $\dfrac{kT}{n_0\mu_0\lambda g^2\mu_B^2 j^2}$. Egalînd aceste două expresii se obține următoarea valoare pentru temperatura Curie

$$T_c = \frac{n_0\mu_0 g^2\mu_B^2 j(j+1)\lambda}{3k}. \tag{10.50}$$

Apoi dacă se combină acest rezultat cu (10.47) rezultă

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \frac{j+1}{3j}\,\frac{T}{T_c} \tag{10.51}$$

Reprezentarea grafică a expresiei (10.51), luată pentru $j = 1/2$, conduce la o curbă care coincide, ca formă, cu cea din fig. 10.3, și arată că $M(0) = M_{max}$ așa cum s-a precizat deja anterior. Această coincidență sugerează ideia că magnetizarea substanțelor feromagnetice provine mai degrabă din orientarea momentelor magnetice de spin și nu a celor orbitale. În plus, ea conduce la valoarea $g = 2$ pentru factorul giromagnetic, în concordanță cu rezultatul dat de mecanica cuantică pentru electron.

Se poate apoi determina expresia intensității de magnetizare M, ca o funcție de x, pentru valori mici ale lui x, adică pentru valori mari ale temperaturii, peste punctul Curie. Anume, înlocuind (10.49) în (10.43), se obține

$$M = \frac{n_0 g\mu_B(j+1)}{3}\,x \tag{10.52}$$

unde x se consideră acum de forma inițială (10.45). Cu acestea avem

$$M = \frac{n_0\mu_0 g^2\mu_B^2 j(j+1)}{3kT}(H + \lambda M) \tag{10.53}$$

De aici se poate calcula ușor susceptibilitatea $\chi = \mu_0 M/B = M/H$ pentru domeniul temperaturilor superioare temperaturii Curie $(T > T_c)$, folosind expresia (10.50)

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \tag{10.54}$$

unde

$$C = \frac{\mu_0 n_0 g^2\mu_B^2 j(j+1)}{3k} = \frac{T_c}{\lambda}. \tag{10.55}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuația (10.54) reprezintă exact legea Curie-Weiss dată și în (10.39), valabilă pentru domeniul paramagnetic al materialelor feromagnetice. Ea este în deplină concordanță cu datele experimentale pentru substanțele refomagnetice, obținute peste temperatura Curie. Trebuie precizat totuși că valoarea temperaturii Curie, obținută din teoria fenomenologică a lui Weiss prezentată mai sus, diferă cu cîteva grade față de cea obținută experimental prin măsurători în regiunea paramagnetică a substanțelor feromagnetice.

Este important de remarcat că dacă în teoria interacțiunii de schimb se admite că spinii interacționează slab (aproximația cîmpului molecular), atunci este posibil să se stabilească o legătură directă între teoria interacțiunii de schimb și cea a cîmpului molecular. Aproximația cîmpului molecular este însă corectă numai la temperaturi relativ mari, unde spinii interacționează slab. La temperaturi joase, această teorie nu se poate aplica deoarece spinii interacționează puternic, toți fiind orientați în aceeași direcție.

e) *Structura de domenii magnetice.* Pentru a explica faptul că o probă dintr-o substanță feromagnetică este în mod normal într-o stare demagnetizată, Weiss a făcut ipoteza (a doua pe lîngă cea a cîmpului molecular) că în aceasta există domenii mici în care momentele magnetice atomice sînt orientate paralel și deci materialul este magnetizat la saturație. Direcția magnetizării, variază însă de la un domeniu la altul, încît intensitatea de magnetizare a probei ca întreg (macroscopic) este nulă.

Structura de domenii poate fi pusă în evidență în mod direct folosind un material feromagnetic ce are o suprafață bine șlefuită. Așezînd pe această suprafață o picătură dintr-o suspensie coloidală realizată dintr-o pulbere fină de material feromagnetic, se constată că particulele coloidale se adună de-a lungul frontierelor domeniilor, unde există cîmpuri magnetice mai intense. Acest tablou se poate observa pe suprafața probei feromagnetice cu ajutorul, de exemplu, a unui microscop metalografic, dimensiunile domeniilor fiind de ordinul 0,1—1 mm. Se pot realiza chiar fotografii ale structurii de domenii, atașînd un aparat fotografic microscopului.

Formarea structurii de domenii se explică prin aceea că ea conduce la o energie totală minimă a materialului feromagnetic și deci la o stare stabilă a acestuia. Energia totală a unui material feromagnetic este suma a trei energii de naturi diferite și anume: energia de schimb, energia de anizotropie magnetică și energia magnetică.

Energia de schimb a fost analizată în § 10.4 c, unde s-au arătat principalele caracteristici ale interacțiunii de schimb.

Scanned with OKEN Scanner

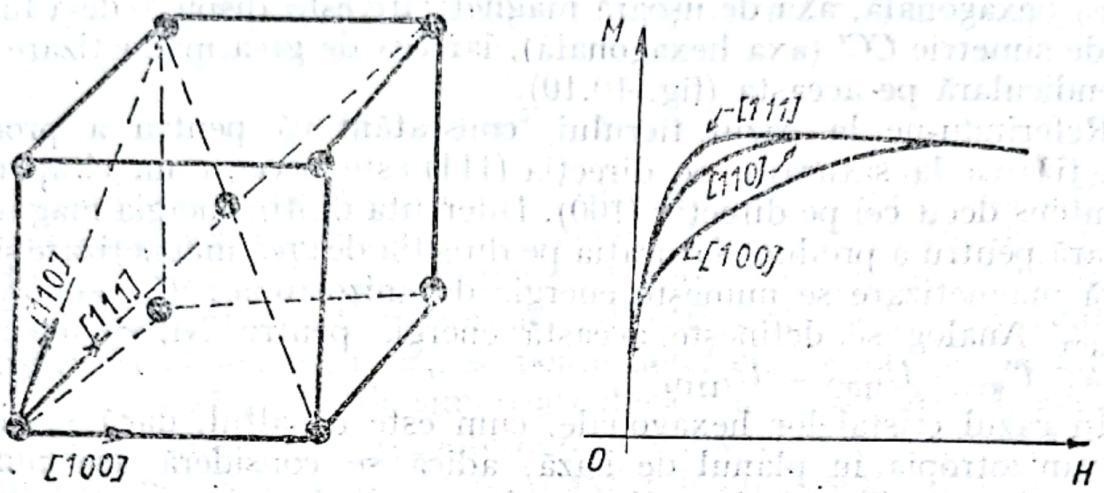


Fig. 10.8

Energia de anizotropie magnetică numită și energie de anizotropie magnetocristalografică a fost introdusă în urma constatării experimentale că relația de legătură între intensitatea de magnetizare de saturație M a unei probe și cîmpul magnetic **H** aplicat depinde, în cazul monocristalelor feromagnetice, de direcția magnetizării cristalului. În figura 10.8 se arată curba de magnetizare pentru fier în funcție de cîmpul magnetic aplicat de-a lungul diferitelor axe de magnetizare: (100), (110), (111). După cum se vede din figură, după axa (100) cristalul se magnetizează cel mai ușor. De aceea axa (100) a primit denumirea de axă (direcție) de ușoară magnetizare. Din contră, după axa (111) magnetizarea se realizează cel mai greu, această axă fiind denumită axă (direcție) de grea magnetizare. La monocristalul de Ni care are, de asemenea, o rețea cubică, axa (111) este axă de ușoară magnetizare, iar axa (100) este de grea magnetizare (fig. 10.9). În cazul cristalului de Co, care are

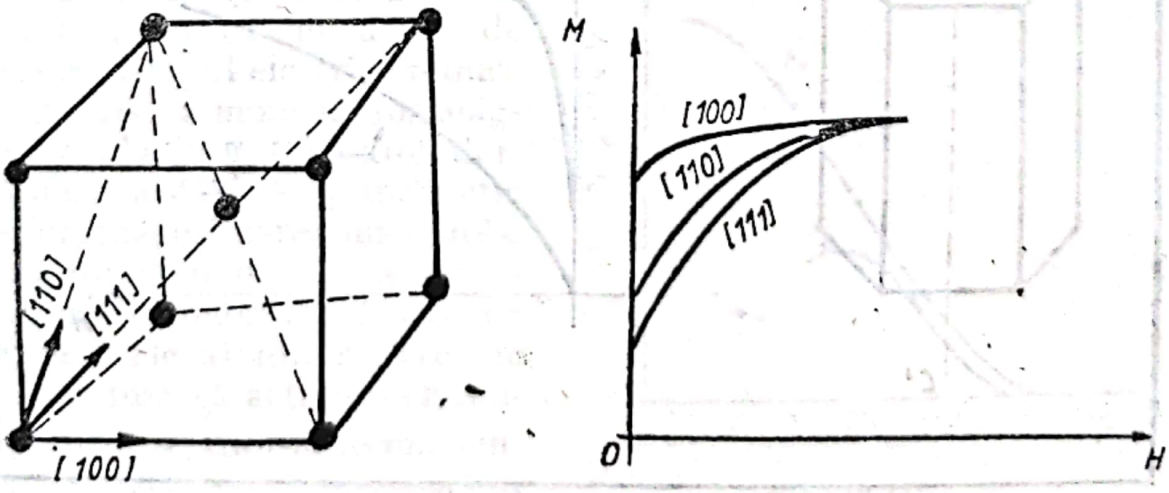


Fig. 10.9

o rețea hexagonală, axa de ușoară magnetizare este dispusă de-a lungul axei de simetrie CC' (axa hexagonală), iar cea de grea magnetizare este perpendiculară pe aceasta (fig. 10.10).

Referindu-ne la cazul fierului, constatăm că pentru a produce magnetizarea la saturație pe direcția (111) este necesar un cîmp mult mai intens decît cel pe direcția (100). Diferența dintre energia magnetică necesară pentru a produce saturația pe direcția de grea magnetizare și cea ușoară magnetizare se numește energie de anizotropie: $U_{az} = U_{(111)} - U_{(100)}$. Analog se definește această energie pentru Ni, cu rețea tot cubică: $U_{az} = U_{(100)} - U_{(111)}$.

În cazul cristalelor hexagonale, cum este cobaltul, dacă se neglijează anizotropia în planul de bază, adică se consideră așa numita *anizotropie uniaxă*, atunci densitatea de energie de anizotropie se poate scrie sub forma:

$$U_{az} = K_1 \sin^2 \alpha + K_2 \sin^4 \alpha. \qquad (10.56)$$

unde α este unghiul pe care îl face direcția de magnetizare considerată cu axa hexagonală (fig. 10.10). Expresia (10.56) se obține dezvoltînd in serie U_{az} după sinusul director (sin α) al direcției considerate ; în această dezvoltare se păstrează numai termenii cu puteri pare în sin α deoarece U_{az} nu se modifică la schimbarea sensului intensității de magnetizare $\mathbf{M}_s$. Mărimile K_1 și K_2 se numesc constante de anizotropie magnetică și se determină pe cale experimentală. Direcțiile de ușoară și grea mag-

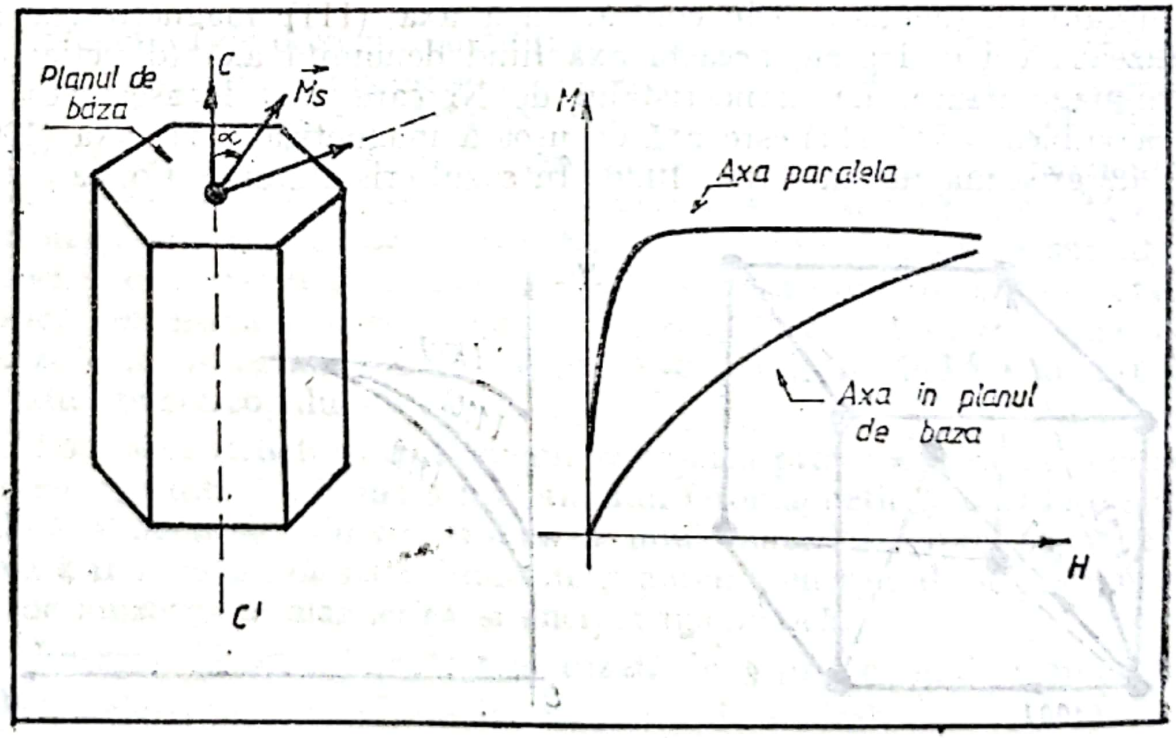


Fig. 10.10

Scanned with OKEN Scanner

netizare dintr-un cristal depind de mărimea și sensul acestor constante. Pentru cobalt, aflat la temperatura camerei (~ 300 K) constantele de anizotropie au valorile

$$K_1 = 4{,}1\ 10^5 J/m^3 \text{ și } K_2 = 10^5\ J/m^3.$$

În cazul cristalelor din sistemul cubic expresia energiei de anizotropie este mai complicată, deoarece la acestea există mai multe direcții de ușoară magnetizare. În cazul fierului, muchiile cubului sînt direcții de ușoară magnetizare. Considerînd o direcție arbitrară din cristal, de cosinusuri directoare $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$, se poate determina expresia energiei de anizotropie ținînd seama de simetria cubică a acestuia. Astfel, expresia respectivă trebuie să fie o putere pară în variabilele $\alpha_i (i = 1, 2, 3)$, dat fiind că punctele opuse de pe o axă cristalină sînt echivalente din punct de vedere magnetic; în plus, ea trebuie să fie invariantă în raport cu permutările mărimilor α_i între ele. Pe baza acestor considerente se stabilește că expresia densității de energie de anizotropie magnetică poate fi scrisă sub forma

$$U_{az} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2. \qquad (10.57)$$

Pentru fier aflat la temperatura camerei, constantele de anizotropie K_1 și K_2 au valorile: $K_1 = 4{,}2 \cdot 10^4$ J/m³ și $K_2 = 1{,}5 \cdot 10^4$ J/m³. În figura 10.11 se arată dependența de temperatură a acestor constante la fier. Se observă că atunci cînd $T \to T_c$ (T_c fiind temperatura Curie) valorile acestor constante tind la zero.

Există mai multe surse microscopice ale anizotropiei magnetocristalografice. Prima dintre acestea o constituie interacțiunea cîmpului electric cristalin (intern) cu momentele magnetice ale atomilor (ionilor). Aceasta constituie așa numitul *mecanism de anizotropie uni-ionică* și este bine studiat în cazul substanțelor fero- și ferimagnetice. Studiile arată că în astfel de substanțe cîmpul electric produce o „înghețare" a momentelor magnetice orbitale, μ_L, ale atomilor. La aplicarea unui cîmp magnetic exterior, magnetizarea unei probe se realizează numai prin orientarea momentelor magnetice de spin, μ_S, ale atomilor. Trebuie subliniat însă că acțiunea cîmpului cristalin se transmite momentelor de spin prin intermediul

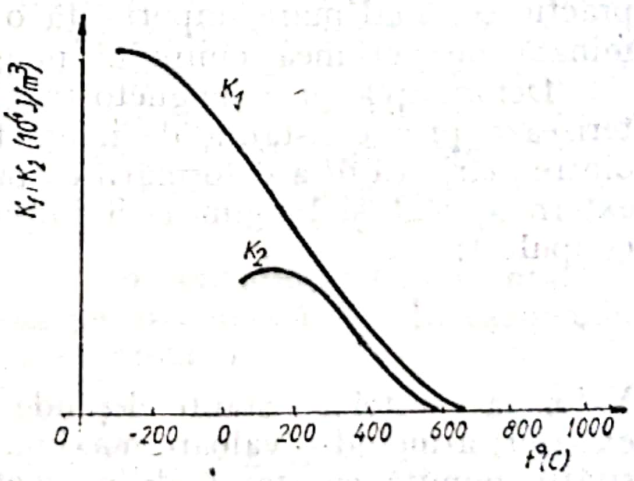


Fig. 10.11

interacțiunii spin-orbită. Deoarece acest cîmp este anizotrop, înseamnă că acțiunea sa însăși va fi anizotropă. Cîmpul magnetic exterior aplicat substanței va roti momentele μ_s, învingînd acțiunea anizotropă a cîmpului cristalin. Pentru a calcula energia de anizotropie a întregului cristal (adică valorile constantelor K_1 și K_2) trebuie să se înmulțească energia de anizotropie a unui ion cu numărul ionilor magnetici din cristal. De aici și denumirea de energie de anizotropie uni-ionică dată acestuia.

A doua sursă o constituie anizotropia interacțiunii de schimb. Studiile experimentale arată că, în cazul substanțelor a căror atomi au moment cinetic orbital nul, interacțiunea de schimb este izotropă. Însă la substanțele la care acest moment este nenul ($\mathbf{L} \neq 0$), în expresia interacțiunii de schimb apare un termen suplimentar (față de cazul cu $\mathbf{L} = 0$) care este anizotrop în raport cu axele cristalografice. Anizotropia se explică prin aceea că pentru $\mathbf{L} \neq 0$ norii electronici ai atomilor sînt nesferici. Intersecția norilor atomilor vecini va fi atunci o funcție de orientare a momentelor magnetice, μ, ale atomilor în raport cu axele cristalului și deci va apare corespunzător o anizotropie a energiei interacțiunii de schimb.

A treia sursă o constituie interacțiunea magnetică dipol-dipol a ionilor din rețea. Calculele arată că energia de anizotropie dipol-dipol este mică în majoritatea substanțelor megnetice. Ea are valori însemnate numai la acele substanțe la care momentul magnetic atomic μ este mare.

În afară de anizotropia magnetocristalografică, în substanțele cu ordonare magnetică apare și anizotropia magnetoelastică. Această anizotropie se datorește așa numitului fenomen de magnetostricțiunei care constă în aceea că, la schimbarea stării de magnetizare a unei substanțe magnetice, apare o modificare a dimensiunilor ei. Starea de magnetizare se poate schimba modificînd temperatura, presiunea sau cîmpul magnetic aplicat substanței respective. Din punct de vedere practic cea mai mare importanță o prezintă magnetostricțiunea determinată de acțiunea cîmpului magnetic.

Deformarea prin magnetostricțiune în cîmpul magnetic se caracterizează prin constanta de magnetostricțiune λ, definită ca raportul dintre mărimea dl a deformării corpului sub acțiunea cîmpului magnetic extern aplicat și lungimea sa inițială l (ambele măsurate pe direcția cîmpului):

$$\lambda = \frac{dl}{l}. \qquad (10.58)$$

Valoarea acestei constante depinde de intensitatea cîmpului magnetic exterior, atingînd o valoare maximă pentru o anumită valoare a intensității, numită constantă de magnetostricțiune de saturație (λ_s).

Scanned with OKEN Scanner

Magnetostricțiunea depinde și de direcțiile cristalografice considerate în cristal; în figura 10.12 se prezintă variația constantei de magnetostricțiune λ a fierului în funcție de intensitatea cîmpului magnetic aplicat, după cele trei axe cristalografice principale.

Pentru calculul constantei de anizotropie a unei substanțe din sistemul cubic se folosește următoarea relație:

$$\lambda = \frac{3}{2}\lambda_{[100]}\left(\sum_i \alpha_i^2\gamma_i^2 - \frac{1}{3}\right) + \frac{3}{2}\lambda_{[111]}\sum_{i\neq j}\alpha_i\alpha_j\gamma_i\gamma_j \qquad (10.59)$$

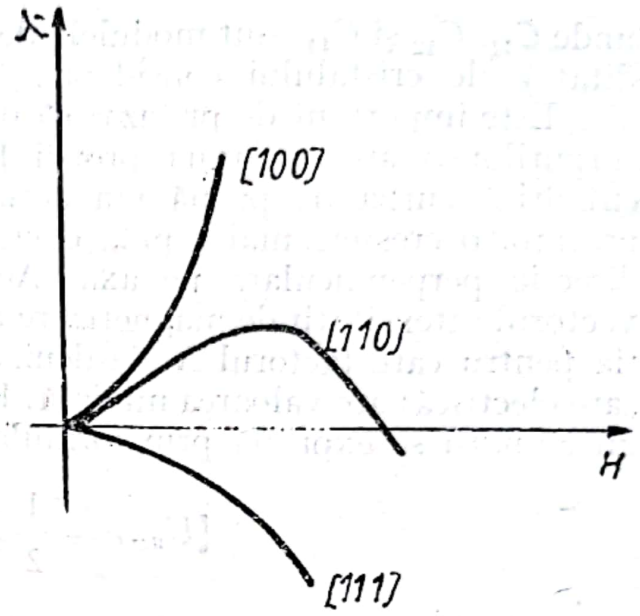


Fig. 10.12

unde $\lambda_{[100]}$ este constanta de magnetostricțiune în direcția [100] și $\lambda_{[111]}$ în direcția [111], iar α_i și γ_i sînt cosinușii directori ai direcției de magnetizare (ai vectorului $\mathbf{M}_s$) și respectiv ai direcției după care se efectuează măsurătoarea.

După cum s-a precizat deja, magnetostricțiunea determină apariția anizotropiei magnetoelastice, care se adaugă la anizotropia magnetocristalografică. Explicația apariției anizotropiei magnetoelastice este următoarea. Dacă asupra unei probe feromagnetice se aplică o tensiune mecanică și dacă aceasta are o magnetostricțiune pozitivă ($\alpha > 0$), atunci vectorul intensității de magnetizare de saturație, $\mathbf{M}_s$, este orientat în direcția tensiunii mecanice și în această poziție este stabil. În direcția perpendiculară pe aceasta el este instabil. Din contră, în materialele feromagnetice pentru care $\lambda < 0$, poziția stabilă a lui $\mathbf{M}_s$ este într-un plan perpendicular pe direcția tensiunii mecanice și cea instabilă este pe direcția acesteia. Prin urmare tensiunile mecanice determină anizotropia magnetică în materialele magnetice. Această anizotropie poate fi determinată atît de tensiuni externe cît și interne materialului respectiv.

Energia magnetoelastică determină o contribuție suplimentară la valoarea primei constante de anizotropie magnetică K_1. În cazul unui cristal cubic această contribuție are expresia

$$(\Delta K_1)_{mel.} = \frac{9}{4}[(C_{11} - C_{12})\lambda_{[100]}^2 - 2C_{44}\lambda_{[111]}^2] \qquad (10.60)$$

Scanned with OKEN Scanner

unde C_{11}, C_{12} și C_{44} sînt modulele de elasticitate (sau constantele de rigiditate) ale cristalului considerat.

Este important de precizat că o influență mare asupra magnetizării corpurilor o are și forma probei folosite. De exemplu, într-o probă cilindrică curba de primă magnetizare ridicată de-a lungul axei sale prezintă o creștere mai rapidă decît cea din cazul unei magnetizări pe direcția perpendiculară pe axă. Acest lucru se datorește faptului că vectorul intensității de magnetizare are tendința să se orienteze în direcția pentru care factorul N de demagnetizare (analog cu cel de depolarizare electrică) are valoarea minimă. Energia anizotropiei de formă pentru un cilindru se exprimă prin formula

$$U_{az\cdot f} = \frac{1}{2} N M_s^2 \cos \alpha \qquad (10.61)$$

unde α este unghiul dintre vectorul M_s și axa cilindrului. Factorul de demagnetizare N poate fi calculat pentru diferite forme geometrice ale probelor considerate. Dacă se notează cu N_x, N_y, N_z valorile sale după axele de coodonate, atunci pentru o probă sferică se găsește: $N_x = N_y = N_z = 4\pi/3$. Pentru o probă cilindrică, a cărei axă este orientată după direcția Ox, aceste componente au valorile: $N_x = 0$, $N_y = N_z = 2$. Pentru o probă sub formă de placă subțire (sau strat subțire) avînd axa Oz normală pe ea, se găsește $N_x = N_y = 0$, $N_z = 4\pi$.

Rezumînd, se poate conchide că orientarea vectorului intensității de magnetizare de saturație $\mathbf{M}_s$ într-un cristal este determinată de energia de anizotropie magnetocristalografică U_{az}, energia de anizotropie magnetoelastică, U_{me}, energia anizotropiei de formă, $U_{az\cdot f}$ și de energia cîmpului magnetic exterior, U_{mg}. Aceasta din urmă, raportată la unitatea de volum, are expresia bine cunoscută.

$$U_{mg} = -M_s B \cos \alpha \qquad (10.62)$$

unde B este mărimea vectorului inducție al cîmpului aplicat probei.

Existența domeniilor magnetice în substanțele feromagnetice se datorește concurenței dintre interacțiunea de schimb, care tinde să orienteze momentele magnetice ale atomilor paralel între ele, și interacțiunea magnetică, care tinde să orienteze momentele magnetice atomice antiparalel între ele. Ca rezultat, apare o stare de echilibru a probei respective, care corespunde la valoarea minimă a energiei libere magnetice.

Energia de schimb favorizează domenii de dimensiuni mari, care să cuprindă chiar întreaga probă, deoarece ea este minimă cînd toate momentele magnetice sînt paralele (fig. 10.13, a). Pe de altă parte, interac-

Scanned with OKEN Scanner

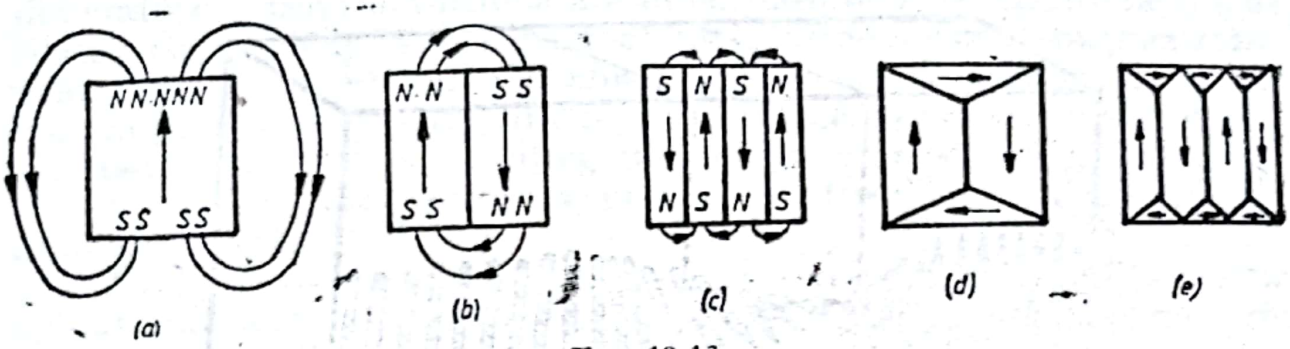


Fig. 10.13

țiunea magnetică se manifestă la distanțe mari și se opune, prin apariția polilor magnetici, orientării paralele a momentelor magnetice. Dacă proba se „despică" în două domenii Weiss cu magnetizări opuse (fig. 10.13, b) atunci cîmpul magnetic se va restrînge numai la o regiune mică din jurul probei. Corespunzător energia magnetică se reduce foarte mult. O nouă despicare a acestor două domenii reduce și mai mult energia magnetică (fig. 10.13, c). Procesul continuă pînă cînd reducerea energiei magnetice este echilibrată de creșterea energiei de schimb, creștere care se datorește faptului că la interfețele dintre domenii momentele magnetice sînt antiparalele.

Energia cîmpului nemagnetizant capătă valoarea minimă cînd fluxul magnetic se închide în interiorul corpului feromagnetic și nici o linie de cîmp nu iese în afara probei. De aceea el tinde să-și creeze în interiorul lui o astfel de structură de domenii încît să-și mențină neschimbată magnetizarea spontană, dar în același timp liniile să se închidă în interiorul lui. Această structură poate fi realizată dacă volumul feromagnetului se împarte într-o serie de domenii, în fiecare dintre ele $\mathbf{M}_s$ fiind orientat convenabil. În fig. 10.13, d și e se arată schematic o serie de distribuții particulare posibile ale domeniilor de magnetizare spontană avînd magnetizarea totală nulă și energia de demagnetizare de asemenea nulă.

Între domenii există anumite regiuni de trecere de la o direcție a magnetizării la cea opusă, denumite *pereți ai domeniilor*, sau încă *pereți Bloch*. Schimbarea completă a direcției momentelor magnetice ale atomilor nu se produc brusc, printr-un salt discontinuu la traversarea unui singur plan de rețea, ci are loc treptat pe o regiune ce se întinde pe mai multe distanțe atomice (fig. 10.14). O schimbare bruscă ar produce un salt prea mare al energiei de schimb la trecerea de la un domeniu la altul. Energia de schimb este mai mică atunci cînd schimbarea este distribuită pe mai multe momente magnetice atomice (sau mai mulți spini). Momentele magnetice atomice conținute într-un perete, datorită rotirii lor treptate, nu vor mai fi orientate, în mare măsură, de-a lungul

Scanned with OKEN Scanner

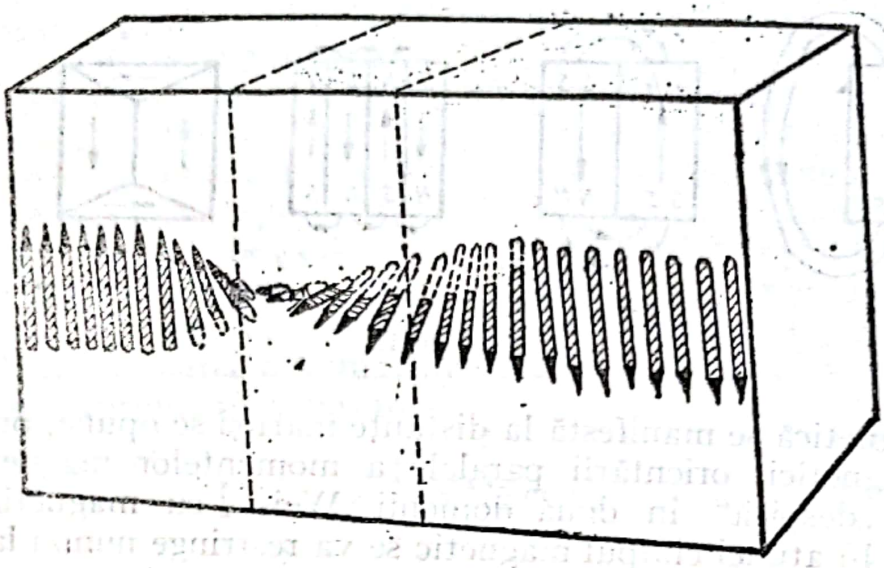


Fig. 10.14

axei de ușoară magnetizare. Ca urmare va apare o energie de anizotropie asociată peretelui, care se opune îngroșării nelimitate a peretelui. Grosimea δ a peretelui ce se formează între două domenii este determinată de condiția ca suma dintre energia de schimb și energia de anizotropie magnetică să fie minimă. Impunerea condiției de minim conduce la o problemă variațională, prin rezolvarea căreia se obține pentru grosimea peretelui următoarea expresie:

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K_1}} \tag{10.63}$$

unde A notează densitatea volumică a energiei de schimb, iar K_1 constanta de anizotropie magnetocristalografică. Mărimea grosimii δ a unui perete Bloch pentru fier se găsește a fi de ordinul a 1000 distanțe interatomice, sau echivalent de 100 Å.

Dimensiunile domeniilor Weiss depind de mărimea probei cristaline considerate, precum și de constantele de anizotropie magnetică. De exemplu, lărgimea unui domeniu are expresia

$$d = \sqrt{\frac{\sigma}{K_1} L} \tag{10.64}$$

unde L este lungimea cristalului, iar σ densitatea superficială de energie magnetică. Din formula (10.64) rezultă că domenii Weiss voluminoase se pot forma numai în cristale de dimensiuni mari și cu constantă K_1 mică.

f) *Mecanismul magnetizării corpurilor.* În figura 10.15 se arată curba de primă magnetizare a unui material feromagnetic. Se observă

Scanned with OKEN Scanner

din grafic o dependență neliniară a intensității de magnetizare de intensitatea cîmpului aplicat. Pentru a înțelege mecanismul magnetizării, vom considera un cristal feromagnetic de volum mic, compus de exemplu din patru domenii. Inițial magnetizările acestor domenii sînt orientate astfel încît cristalul ca întreg are o magnetizare nulă (fig. 10.15, a).

Procesul de magnetizare a unei probe feromagnetice constă din următoarele etape:

1) *deplasarea pereților domeniilor;* atîta vreme cît cîmpul magnetic aplicat este slab, domeniile orientate favorabil cresc în volum prin deplasarea pereților (fig. 10.15, b). Domeniile orientate favorabil sînt acelea ale căror magnetizare este apropiată ca orientare de direcția cîmpului magnetic;

2) *rotirea magnetizării spontane* (fig. 10.15, c); la creșterea intensității cîmpului, magnetizarea corpului crește pe seama rotirii vectorului magnetizare $\mathbf{M}_s$ pînă ce ajunge paralel cu direcția cîmpului. În această etapă procesul de magnetizare se produce mult mai lent decît în etapa anterioară și încetează în momentul cînd $\mathbf{M}_s$ devine paralel cu $\mathbf{H}$. Magnetizarea atinge saturația tehnică, situație în care $M = M_s$;

3) *paraprocesul;* crescînd în continuare cîmpul magnetic, pînă la valori foarte mari ale intensității, se constată o creștere foarte lentă a magnetizației. Această creștere se explică prin aceea că la orice temperatură diferită de 0 K, nu toate momentele magnetice atomice dintr-un domeniu sînt orientate paralel între ele. Mișcarea de agitație termică tinde să orienteze arbitrar unele momente magnetice. În cîmpuri foarte

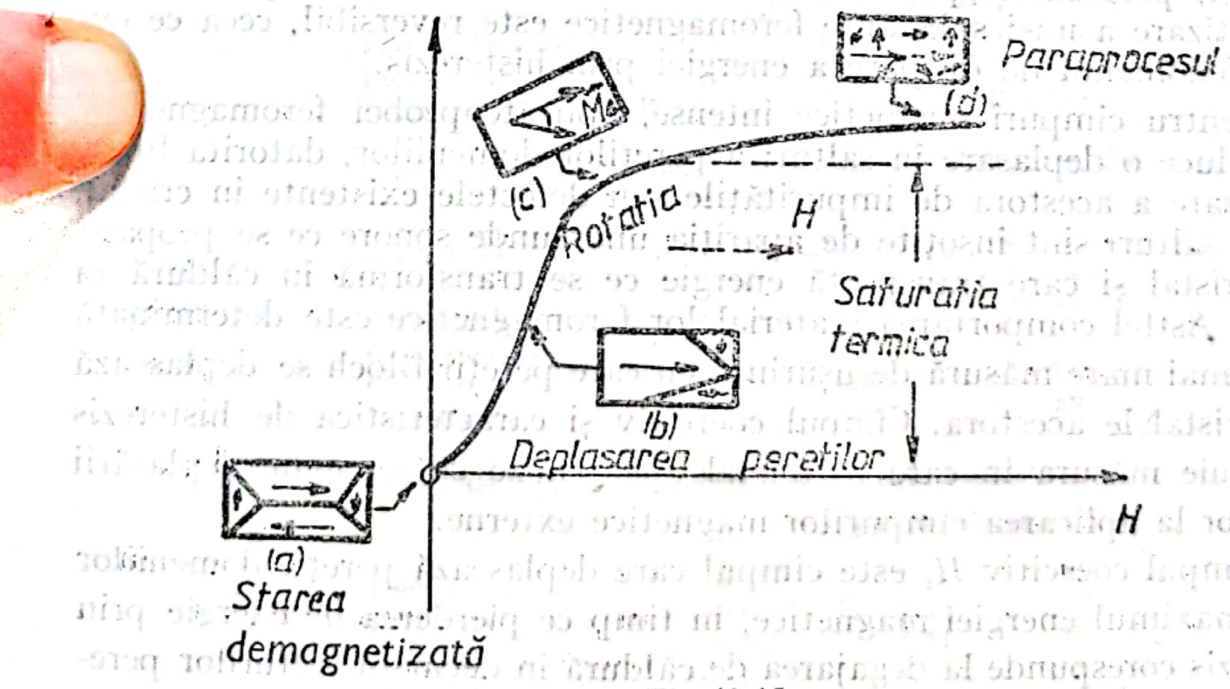


Fig 10.15.

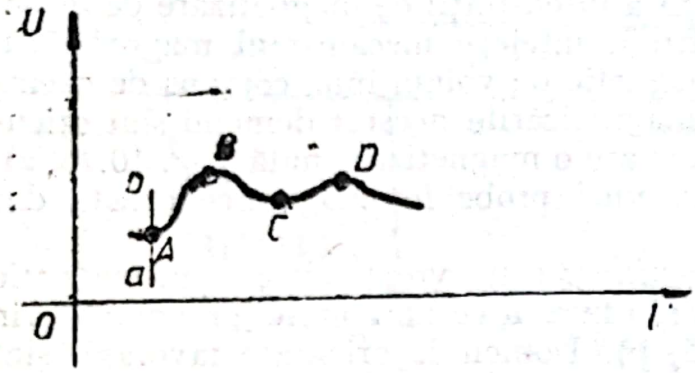


Fig. 10.16

intense și aceste momente se orientează paralel cu cîmpul, ceea ce explică creșterea magnetizării în decursul paraprocesului (fig. 10.15, d).

În cazul materialelor magnetice folosite în tehnică rolul determinant îl joacă numai primele două etape ale procesului de magnetizare. Prezența tensiunilor mecanice interne în materiale magnetice joacă un rol însemnat în procesul de deplasare a pereților. În fig. 10.16 se arată graficul variației energiei magnetice a unui cristal feromagnetic în funcție de poziția unui perete *ab* de-a lungul cristalului. Prin *l* se notează lungimea deplasării peretelui. În absența unui cîmp magnetic exterior poziția peretelui corespunde unui minim al energiei magnetice (punctul *A*). La aplicarea cîmpului, peretele *ab* se deplasează de-a lungul cristalului; corespunzător energia magnetică crește către o valoare de maxim (punctul *B*). Aceste puncte de maxim apar datorită gradienților de tensiuni mecanice, care la rîndul lor sînt determinați de defectele de rețea existente în cristal și în special dislocațiilor. Pe porțiunea *AB* energia fiind în creștere înseamnă că procesul corespunzător de deplasare a peretelui *ab* este reversibil. Din contră, pe porțiunea *BC* se înregistrează o scădere a energiei, procesul respectiv fiind ireversibil. Prin urmare procesul de magnetizare a unei substanțe feromagnetice este reversibil, ceea ce explică fenomenul de disipare a energiei prin histerezis.

Pentru cîmpuri magnetice intense, aplicate probei feromagnetice, se produce o deplasare în salturi a pereților domeniilor, datorită lipirii temporare a acestora de impuritățile sau defectele existente în cristal. Aceste salturi sînt însoțite de apariția unor unde sonore ce se propagă prin cristal și care transportă energie ce se transformă în căldură în acesta. Astfel comportarea materialelor feromagnetice este determinată în cea mai mare măsură de ușurința cu care pereții Bloch se deplasează prin cristalele acestora. Cîmpul coercitiv și caracteristica de histerezis constituie măsura în care în cristal apar cauze ce se opun deplasării pereților la aplicarea cîmpurilor magnetice externe.

Cîmpul coercitiv H_c este cîmpul care deplasează pereții domeniilor către maximul energiei magnetice, în timp ce pierderea de energie prin histerezis corespunde la degajarea de căldură în decursul salturilor pereților la trecerea prin maximele *B* și *D* (fig. 10.16).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a obține o valoare mare a cîmpului coercitiv H_c, este necesar să se realizeze materialele cu densitatea mare a defectelor care să împiedice deplasarea pereților. De asemenea, acest lucru se poate obține la probele cu structuri eterogene sau disperse. În astfel de structuri nu au loc deplasări ale pereților domeniilor și magnetizarea se realizează pe baza procesului de rotire a magnetizării spontane. Materialele pentru care cîmpul coercitiv are valori mari se numesc *materiale magnetice dure*. Pe de altă parte, *materialele magnetice moi*, care au valori mici ale cîmpului coercitiv și permeabilități de valori mari, sînt materiale de de înaltă puritate și bine călite. Ele trebuie tratate pentru a înlătura diferitele defecte care pot împiedica deplasarea pereților.

Cîmpul coercitiv variază între limite foarte largi în cazul materialelor feromagnetice. El trebuie să aibă valori mari pentru materialele folosite în realizarea magneților permanenți. Pentru transformatoare și alte dispozitive la care apare o variație rapidă a inducției magnetice, trebuie să se folosească materiale cu cîmp coercitiv scăzut și permeabilități cît mai ridicate. În tabelul 10.4 se dau cîteva din caracteristicile pentru materialele magnetice folosite pentru magneți permanenți precum și pentru cele cu permeabilități ridicate.

Tabelul 10.4

	B_r(Wb · m^{-2})	H (A · m^{-1})
Materiale pentru magneți permanenți obținuți din pulberi		
Ferite de cobalt	0,4	40 000
Fier-cobalt	0,92	80 000
Ferite de fier-cobalt	0,60	130 000
Materiale pentru magneți permanenți obținute din aliaje		
Alnico 11	0,73	47 000
Alnico V	1,27	54 000
Ticonal XX	1,18	10 900
Oțel carbon	1,00	4 000
Oțel cobalt	1,00	20 000
Platinax 11	0,64	400 000

	Materiale magnetice cu permeabilitate ridicată.		
	$\mu_{r_{max}}$	B_r(Wb·m^{-2})	H_c(A·m^{-1})
Fier comercial	6 000	2,16	80
Fier pur	350 000	2,16	0,9
Si—Fe 4%	6 500	2,01	40
Mumetal	100 000	0,75	4
Supermolloy	10^6	0,80	0,34

Scanned with OKEN Scanner

10.4.2. ANTIFEROMAGNETISMUL

În paragrafele anterioare s-a arătat că originea cîmpului intern în materialele feromagnetice o constituie interacțiunea de schimb. Aceasta orientează paralel între ele momentele magnetice ale atomilor vecini din materialul respectiv. În anumiți compuși ai matalelor de tranziție distanțele dintre atomi sînt astfel încît integrala de schimb (asociată interacțiunii de schimb) este negativă ($\mathcal{J} < 0$). Sub o anumită temperatură critică T_N, numită *temperatură Neel*, interacțiunea de schimb determină în acest caz o orientare antiparalelă a momentelor magnetice vecine. Substanțele cu aceste proprietate se numesc *antiferomagnetice*. În clasa substanțelor antiferomagnetice au fost considerate inițial numai acelea la care momentele magnetice se compensează reciproc, așa încît momentul magnetic total al acestora este nul. În prezent, în această clasă sînt cupinse și materialele care au aranjamente triunghiulare, în spirală sau oblice ale momentelor magnetice de spin, adică materialele cu ordonare magnetică necoliniară.

Considerăm un material antiferomagnetic a cărui structură constă din două subrețele A și B și la care vecinii cei mai apropiați ai unui atom din subrețeaua A sînt atomi din subrețeaua B și invers. Un exemplu în acest sens îl constituie materialele ce au rețele cristaline cubice cu volum centrat (de tip c.v.c.). În figura 10.17 se arată o celulă unitate dintr-un astfel de material, momentele magnetice ale atomilor fiind indicate prin săgeți.

Prin analogie cu cazul materialelor feromagnetice introducem și în cazul de față un cîmp intern de intensitate H_{IA}, care acționează asupra unui atom situat într-o poziție de tip A (în subrețeaua A). Notînd cu λ_{AA} constanta de cîmp pentru interacțiunea de tip $A-A$ și cu λ_{AB} — cea corespunzătoare interacțiunii de tip AB, atunci se poate scrie:

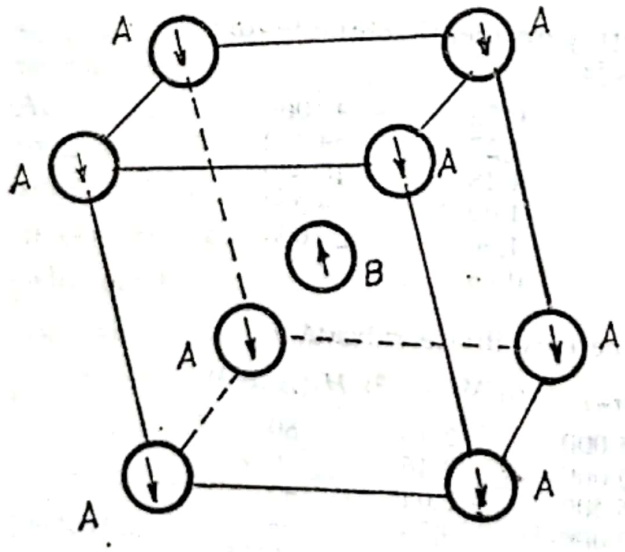


Fig. 10.17

$$H_{IA} = -\lambda_{AA} M_A - \lambda_{AB} M_B. \tag{10.65}$$

În această expresie M_A și M_B sînt intensitățile de magnetizare ale subrețelelor A și respectiv B. Pentru cîmpul magnetic intern

Scanned with OKEN Scanner

ce acționează asupra unui atom de tip B se poate scrie în mod analog:

$$H_{IB} = -\lambda_{BB}M_B - \lambda_{BA}M_A. \tag{10.66}$$

Dacă se aplică unui material antiferomagnetic un cîmp magnetic exterior de intensitate H, atunci asupra unui atom A va acționa un cîmp rezultant de intensitate

$$H_A = H - \lambda_{AA}M_A - \lambda_{AB}M_B \tag{10.67}$$

iar asupra unui atom B, cîmpul

$$H_B = H - \lambda_{BB}M_B - \lambda_{BA}M_A. \tag{10.68}$$

Deoarece în cazul antiferomagnetismului cuplajul dintre atomi se realizează prin intermediul spinilor atomilor, intensitățile de magnetizare M_A și M_B sînt date de expresii de tipul (10.43) ca și în cazul feromagnetismului, cu deosebirea că acum momentul cinetic total **J** trebuie înlocuit cu momentul cinetic de spin **S**. Înseamnă deci, că pentru M_A trebuie să se folosească expresia

$$M_A = \frac{1}{2} n_0 g S \mu_B B_S(x_A) \tag{10.69}$$

unde

$$x_A = \frac{\mu_0 g \mu_B S H_A}{kT} \tag{10.70}$$

$$B_S(x_A) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cth} \frac{2S+1}{2S} x_A - \frac{1}{2S} \operatorname{cth} \frac{x_A}{2S}. \tag{10.71}$$

În expresia (10.69) s-a introdus factorul 1/2 deoarece numai jumătate din atomi se află în subrețeaua A. O expresie analogă cu (10.69) se poate scrie pentru intensitatea de magnetizare M_B a subrețelei B. Aceste expresii pun în evidență existența unei magnetizări spontane a subrețelelor A și B pentru $H = 0$. Trebuie precizat, în plus, că peste temperatura Neel nu există o ordonare antiferomagnetică. În cele ce urmează se va prezenta mai întîi comportarea substanțelor antiferomagnetice peste temperatura Neel și apoi la temperaturi mai mici decît aceasta.

Pentru temperaturi înalte se poate folosi pentru funcția Brillouin aproximația

$$B_S(x_A) \approx \frac{S+1}{3S} x_A \tag{10.72}$$

analogă cu (10.49) Atunci expresia (10.69) devine

$$M_A = \frac{\mu_0 n_0 g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{6\,kT} (H - \lambda_{AA}M_A - \lambda_{AB}M_B). \tag{10.73}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru intensitatea de magnetizare M_B a subrețelei B se poate scrie o expresie asemănătoare

$$M_B = \frac{\mu_0 n_0 g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{6kT} (H - \lambda_{BB} M_B - \lambda_{BA} M_A). \tag{10.74}$$

Dacă rețeaua cristalină considerată are proprietatea că atomii de pe locurile A și B sînt de același tip, atunci

$$\lambda_{AA} = \lambda_{BB} = \lambda_{ii} \tag{10.75}$$

$$\lambda_{AB} = \lambda_{BA} = \lambda_{ij}$$

Trebuie precizat că această situație nu are loc în general pentru orice tip de substanțe antiferomagnetice, dar pentru simplitate în cele ce urmează se vor face referiri numai la ea.

Intensitatea de magnetizare totală a întregii rețele considerate este suma dintre M_A și M_B

$$M = M_A + M_B = \frac{\mu_0 n_0 g^2 \mu_B^2}{6kT} [2H - M(\lambda_{ii} + \lambda_{ij})]. \tag{10.76}$$

Din această expresie se poate calcula susceptibilitatea magnetică χ a substanței respective

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T + \theta} \tag{10.77}$$

unde s-au făcut notațiile

$$C = \frac{\mu_0 n_0 g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k} \tag{10.78}$$

$$\theta = \frac{1}{2} C(\lambda_{ii} + \lambda_{ij}). \tag{10.79}$$

Pentru structuri de tipul celei arătate în fig. 10.17 constantele de cîmp λ_{AB} și λ_{AA} îndeplinesc condiția $\lambda_{AB} > \lambda_{AA}$ și în general $\lambda_{ij} > \lambda_{ii}$. În plus $\lambda_{ij} > 0$, astfel încît indiferent dacă constanta λ_{ii} este pozitivă sau negativă, mărimea θ este pozitivă. Relația (10.77) care dă dependența de temperatură a susceptibilității este de aceeași formă cu legea Curie-Weiss (10.54) cu deosebirea că mărimea θ se adună acum la T și nu se scade ca în această lege. Așadar la temperaturi înalte substanțele antiferomagnetice au o comportare paramagnetică.

Scanned with OKEN Scanner

Considerăm acum cazul cînd o substanță antiferomagnetică se află la temperaturi joase. Sub temperatura Neel intensitățile de magnetizare spontană ale celor două subrețele sînt egale și de sensuri contrare. Dacă se impune condiția $H = 0$ (magnetizare spontană), atunci din ecuațiile (10.73) și (10.74) rezultă

$$M_A = \frac{C}{2T}(-\lambda_{ii}M_A - \lambda_{ij}M_B) \tag{10.80}$$

și respectiv

$$M_B = \frac{C}{2T}(-\lambda_{ij}M_A - \lambda_{ii}M_B). \tag{10.81}$$

Dacă în oricare din aceste relații se impune condiția $M_A = -M_B$, atunci se obține valoarea temperaturii Neel $T = T_N$

$$T_N = \frac{1}{2}C(\lambda_{ij} - \lambda_{ii}). \tag{10.82}$$

Acest rezultat este normal deoarece este de așteptat ca temperatura Neel să fie înaltă cînd interacțiunile de tip $A-B$ sînt puternice, iar cele de tip $A-A$ sînt slabe.

Dependența de temperatură a susceptibilității substanțelor antiferomagnetice este arătată în fig. 10.18. Pentru comparație cu celelalte tipuri de comportări magnetice, în aceeași figură sînt arătate și comportările substanțelor paramagnetice și feromagnetice. Se observă că sub temperatura Neel a unui antiferomagnet susceptibilitatea scade cu temperatura, ea prezentînd un maxim la această temperatură. Peste această

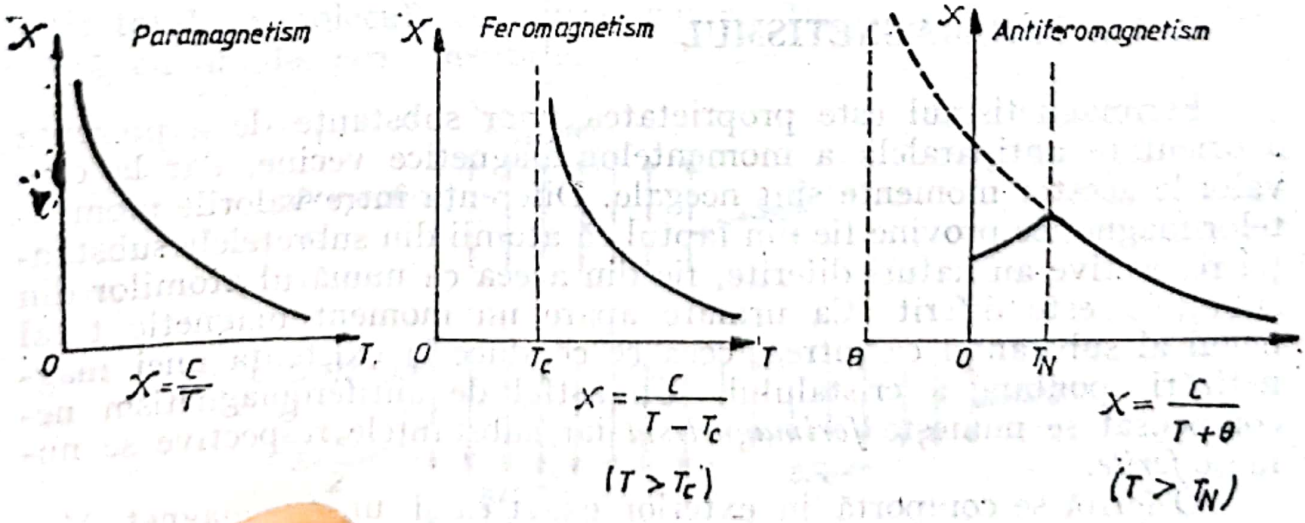


Fig. 10.18

Scanned with OKEN Scanner

temperatură comportarea substanțelor antiferomagnetice este de tip paramagnetic, exact ca și în cazul substanțelor feromagnetice la temperaturi peste punctul Curie.

În tabelul 10.5 se dau valorile temperaturii Neel T_N pentru cîteva substanțe antiferomagnetice. Din acest tabel se observă că temperatura Neel T_N a materialelor antiferomagnetice are, într-o serie de cazuri, valori de același ordin de mărime ca și temperatura Curie pentru nichel. Rezultă deci că în materialele antiferomagnetice cîmpul molecular are ca origine interacțiunea de schimb ca și în cazul celor feromagnetice.

Tabelul 10.5

Substanța	T_N(K)
MnO	122
MnS	165
FeO	198
NiO	523
CrSb	725
CoO	291
MnTe	307
MnSe	160
$MnFe_2$	72

Modelul teoretic simplu prezentat anterior nu explică corect comportarea tuturor materialelor antiferomagnetice. Astfel, în cazul cromului care are o structură de tip cubic cu volum centrat (c.v.c.) rezultatele experimentale cu privire la temperatura Neel și susceptibilitatea magnetică peste această temperatură diferă de cele care rezultă pe baza lor. De fapt se constată că modelul anterior conduce la rezultate corecte în cazul compușilor ionici ai metalelor de tranziție. Acești compuși constituie clasa cea mai largă de materiale antiferomagnetice, încît modelul prezentat este adecvat. La mulți dintre ei între doi atomi ai metalului de tranziție este dispus un ion de oxigen, care este paramagnetic și realizează un astfel de cuplaj între ionii metalici încît momentele lor magnetice se orientează antiparalel. Un rol similar îl joacă ionii de sulf, telur, seleniu și fluor.

10.4.3. FERIMAGNETISMUL

Ferimagnetismul este proprietatea unor substanțe de a prezenta o orientare antiparalelă a momentelor magnetice vecine, dar la care valorile acestor momente sînt neegale. Diferența între valorile momentelor magnetice provine fie din faptul că atomii din subrețelele substanței respective au naturi diferite, fie din aceea că numărul atomilor din subrețele este diferit. Ca urmare apare un moment magnetic total nenul al substanței ca întreg, ceea ce conduce la existența unei magnetizări spontane a cristalului. Un astfel de antiferomagnetism necompensat se numește *ferimagnetism* iar substanțele respective se numesc *ferite*.

O ferită se comportă în exterior exact ca și un feromagnet, dar datorită deosebirii între structurile lor interne dependența de tempera-

Scanned with OKEN Scanner

tură a intensităților de magnetizare poate fi complet diferită. În particular, la ferite intensitatea de magnetizare poate descreşte nemonoton cu creşterea temperaturii, trecînd prin zero încă înainte de atingerea punctului Curie.

Cel mai cunoscut exemplu de ferită îl costituie magnetita Fe_3O_4 sau $FeO \cdot Fe_2O_3$. În cazul acesteia ionii negativi de oxigen formează o reţea cubică cu feţe centrate, în care fiecărei molecule $FeO \cdot Fe_2O_3$ i se asociază un ion bivalent de Fe^{2+} şi doi ioni trivalenţi Fe^{3+}. Ionii bivalenţi de fier pot fi înlocuiţi prin ionii altor metale bivalente de exemplu: Mg, Ni, Co, Mn, Cu etc. Ca urmare formula generală pentru substanţele din această clasă are forma: $MeO \cdot Fe_2O_3$, unde prin Me se notează un metal bivalent. Ionii ferici Fe^{+3} sînt într-o stare cu spinul 5/2 şi momentul cinetic orbital nul. Astfel fiecare ion trebuie să contribuie cu $5\mu_B$ la intensitatea de magnetizarea de saturaţie. Ionii feroşi Fe^{+2} au un spin egal cu 2 şi trebuie deci să contribuie cu $4\mu_B$ la valoarea intensităţii de magnetizare. Dacă s-ar admite că toţi spinii sînt paraleli atunci ar trebui ca momentul magnetic pe ferită să fie $2 \cdot 5 + 4 = 14\mu_B$. Valoarea observată experimental este însă mult mai mică şi anume $4{,}1\mu_B$.

Explicaţia acestei diferenţe este următoarea: ferita Fe_3O_4 are o structură ce constă din două subreţele. Una din aceste subreţele, A, este formată din jumătate de ioni trivalenţi Fe^3 de fier, iar cealaltă, din a doua jumătate de ioni trivalenţi de fier (Fe^{3+}) şi din ionii de fier bivalenţi Fe^{2+} (sau ai metalului Me ce înlocuişte aceşti ioni) (fig. 10.19). Momentele magnetice ale ionilor din cele două subreţele sînt orientate antiparalel. Ca urmare, momentele magnetice ale ionilor de Fe^{3+} se compensează reciproc şi magnetizarea spontană este determinată numai de momentele magnetice ale ionilor Fe^{2+} (fig. 10.19). Momentul magnetic total pe moleculă este deci egal cu $9\mu_B - 5\mu_B = 4\mu_B$ în concordanţă cu datele experimentale.

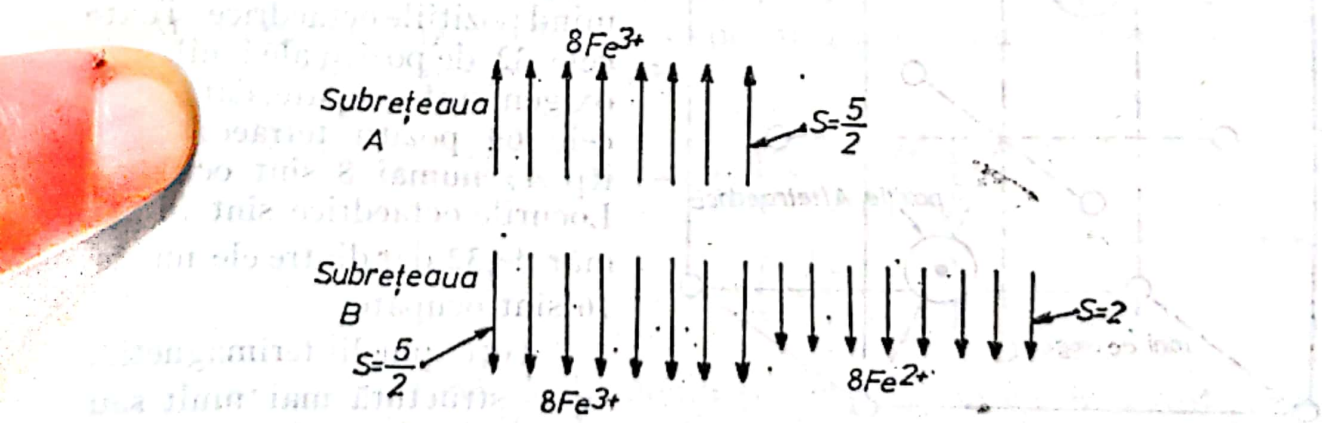


Fig. 10.19

Scanned with OKEN Scanner

Datorită antiparalelismului dintre momentele magnetice ale celor două subrețele, susceptibilitatea magnetică și permeabilitatea relativă au valori mai mici decît la materialele feromagnetice. Particularitatea fundamentală a feritelor o constituie apariția la aceste substanțe a unor proprietăți magnetice remarcabile, cum ar fi susceptibilitatea magnetică înaltă, cîmp coercitiv mic, magnetizare de saturație ridicată etc., simultan cu unele proprietăți electrice importante și anume rezistivitate electrică mare, de ordinul $10^3\ \Omega \cdot m$. Datorită acestor particularități feritele au căpătat o serie de aplicații în tehnica frecvențelor înalte și foarte înalte. Materialele feromagnetice obișnuite au rezistivități electrice mici (de ordinul $10^{-3}\ \Omega \cdot m$) și nu pot fi folosite la astfel de frecvențe datorită pierderilor extrem de mari ce se produc prin curenți Foucault. În acest sens feritele sînt materialele magnetice de neînlocuit. În prezent, se realizează ferite cu cîmp coercitiv înalt, ce se folosesc pentru producerea magneților permanenți și care rivalizează cu electromagneții.

Datorită faptului că feritele au o buclă de histerezis de formă dreptunghiulară, ele au o largă aplicabilitate în cadrul mașinilor electronice de calcul.

Explicarea teoretică a ferimagnetismului se obține, de asemenea, în cadrul teoriei cîmpului molecular și a fost dată de către Neel (1948). Pentru a prezenta conținutul acestei teorii, se va considera cazul *feritelor spinelice normale*, a căror structură este arătată în fig. 10.20. Celula unitate este constituită din 8 cuburi ca cele din fig. 10.20. Într-un spinel normal rețeaua ionilor bivalenți de oxigen este de tip *c.f.c.* Pozițiile *A* sînt ocupate de ionii bivalenți Fe^{2+}, înconjurați fiecare de patru ioni de oxigen formînd astfel pozițiile tetraiedrice; pozițiile *B* sînt ocupate de ionii trivalenți Fe^{3+}, înconjurați fiecare de șase ioni de oxigen și formînd pozițiile octaedrice. Toate cele 32 de poziții ale ionilor de oxigen sînt ocupate, dar dintre cele 64 poziții tetraedrice de itp *A*, numai 8 sînt ocupate. Locurile octaedrice sînt în număr de 32 dar dintre ele numai 16 sînt ocupate.

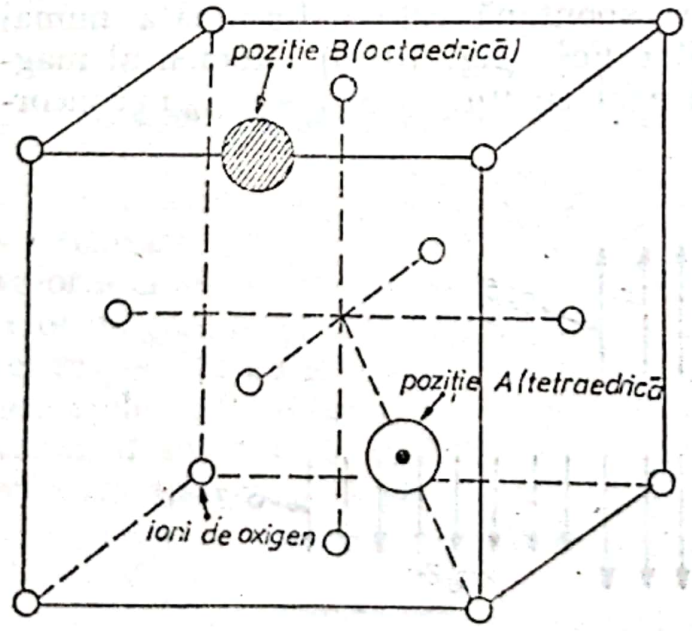


Fig. 10.20

Toți spinelii ferimagnetici au o structură mai mult sau mai puțin inversă, în sensul

Scanned with OKEN Scanner

că unii din ionii bivalenți ocupă locuri B octaedrice și o fracțiune egală de ioni trivalenți ocupă locuri A tetraedrice. Acest lucru se datorește probabil tendinței ionilor bivalenți (cu dimensiuni mai mari) să ocupe pozițiile octaedrice mai „spațioase". Pentru o ferită complet inversă, cu toți ionii bivalenți pe poziții B și ionii trivalenți pe locuri A, formula este $(Fe^{3}{}_{+})_A\ (Me^{2+}\ Fe^{3+})_B\ O_4$.

Pentru a calcula magnetizarea unei ferite trebuie să se evalueze expresiile cîmpurilor moleculare ce acționează în subrețelele acestuia. Asupra fiecărui ion magnetic din subrețeaua A acționează cîmpul molecular H_A egal cu suma a două cîmpuri: cîmpul H_{AA} — determinat de acțiunea unui ion A asupra celorlalți ioni de tip A și cîmpul H_{AB} determinat de acțiunea ionilor magnetici B asupra ionului A considerat. Deci cîmpul rezultant ce acționează asupra unui ion de tip A are expresia

$$H_A = H_{AA} + H_{AB}. \tag{10.83}$$

Analog, asupra unui ion de tip B va acționa cîmpul molecular H_B ce are expresia

$$H_B = H_{BB} + H_{AB} \tag{10.84}$$

Aceste două expresii pot fi scrise și cu ajutorul așa numiților coeficienți moleculari α_{AB}, α_{AA} și α_{AB} care caracterizează interacțiunile $A - B$, $A - A$ și respectiv $B - B$ (pentru un cîmp exterior nul $H = 0$):

$$\begin{aligned} H_A &= N_1\alpha_{AA}M_A - N_2\alpha_{AB}M_B \\ H_B &= N_2\alpha_{AB}M_A - N_2\alpha_{BB}M_B \end{aligned} \tag{10.85}$$

unde N_1 este numărul de ioni magnetici din subrețeaua A, iar N_2 — numărul de ioni din subrețeaua B. Semnul minus din cele două expresii se datorește faptului că vectorii $\mathbf{M}_A$ și $\mathbf{M}_B$ sînt orientați antiparalel.

Magnetizațiile M_A și M_B au expresii analoge cu cele obținute în cazul substanțelor paramagnetice.

$$\begin{aligned} M_A &= n_0 g J \mu_B B_J \left(\frac{gJ\mu_B\mu_0 H_A}{kT}\right) \\ M_B &= n_0 g J \mu_B B_J \left(\frac{gJ\mu_B\mu_0 H_B}{kT}\right). \end{aligned} \tag{10.86}$$

Aici B_J reprezintă funcțiile Brillouin și cîmpul exterior H a fost neglijat în raport cu H_A și H_B. Magnetizarea spontană rezultantă a feritei este dată de diferența $M_A - M_B$.

Scanned with OKEN Scanner

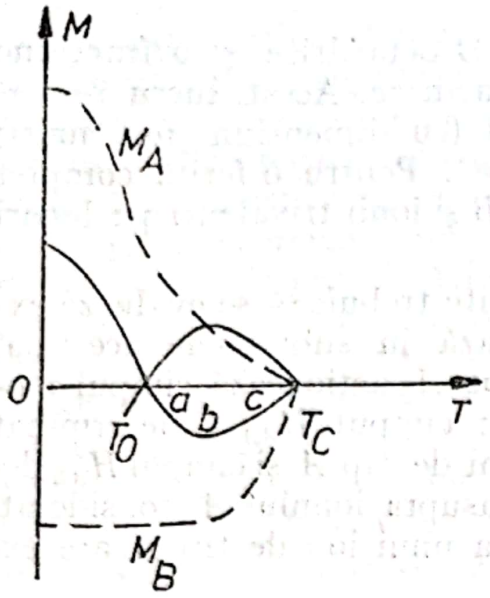


Fig. 10.21

Dat fiind că magnetizările spontane ale subrețelelor A și B pot avea o dependență diferită de temperatură, magnetizarea rezultantă a feritei va prezenta o dependență de temperatură mai complicată decît în cazul altor materiale magnetice. În figura 10.21 se arată una din aceste dependențe; temperatrua T_0 este denumită *temperatră de compensație* și ea corespunde situației cînd magnetizările celor două subrețele M_A și M_B (indicate cu linii punctate) sînt egale în mărime și de sensuri opuse. La aplicarea unui cîmp exterior de intensitate H, curba *abc* se plasează în porțiunea pozitivă a axei M.

Pentru domeniul $T > T_c$ metoda cîmpului molecular conduce la o expresie a susceptibilității paramagnetice de forma

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta} \qquad (10.87)$$

cunoscută sub denumirea de legea lui Neel. În această relație χ_0, σ și θ sînt constante ale căror valori se exprimă prin coeficienți α_{AB}, α_{AA} și α_{BB} iar C este constanta Curie. Această lege arată o dependență neliniară de temperatură a mărimii $1/\chi$ (fig. 10.22), spre deosebire de legea Curie-Weiss pentru materialele feromagnetice care descrie o dependență liniară a acestei mărimi de temperatură. Acest lucru arată că peste temperatura T_c paramagnetismul feritelor are un caracter complex. Metoda cîmpului molecular sau a cîmpului efectiv poate fi aplicată și pentru cazul a mai mult de două subrețele. În acest scop se folosește în plus metoda funcției Green, care permite obținerea unor informații prețioase asupra proprietăților structurilor magnetice.

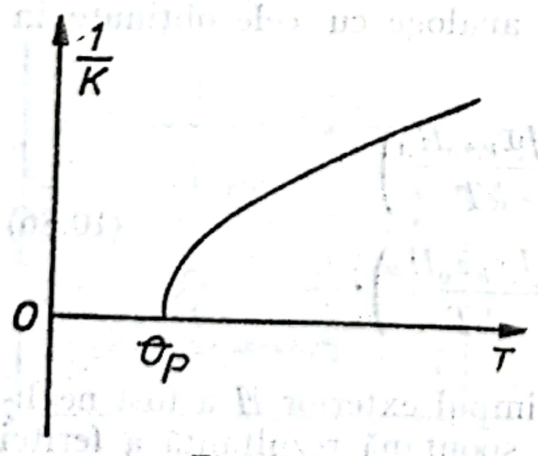


Fig. 10.22

În continuare se vor descrie proprietățile cîtorva ferite mai cunoscute.

Magnetita, Fe_3O_4, are structură inversă, adică $(Fe^{3+})_A\ (Fe^{2+}\ Fe^{3+})_B\ O_4$; sub temperatura de 119 K ea capătă o structură ortorombică cu celula uni-

Scanned with OKEN Scanner

tate avînd laturile $a_0 = 5{,}912$ Å, $b_0 = 5{,}945$ Å și $c_0 = 8{,}388$ Å. Studiile de difracție neutronică arată că sub temperatra de 119 K ionii octoadrici Fe^3 sînt dispuși în linii paralele cu axa a, iar cei de Fe^2, tot octaedrici, pe o linie paralelă cu axa c. Conductivitatea electrică a magnetitei este arătată în figura 10.23. Se observă o scădere rapidă a lui σ cu temperatura.

Ferita γ — Fe_2O_3, are de asemenea o structură spinelică, dar nu conține ioni bivalenți. Structura sa ara forma $(Fe^3\ O)_A\ (Fe^{3+}{}_{5/3}\square_{1/3}O_3)_B$, unde $\square$ reprezintă locuri vacante. Deci 2/3 din locurile corespunzătoare ionilor bivalenți de tip B sînt ocupate de ionii Fe^{3+}, iar 1/3 din aceste locuri rămîn vacante.

Ferita de mangan are o structură care în proporție de 80% este spinelică normală. Inversiunea acestei ferite, în proporție de 20%, afectează momentul magnetic total al moleculei $MnFe_3O_4$, care este în valoare de $4{,}6\,\mu_B$. În figura 10.24 se arată dependența de temperatură a susceptibilității molare a feritei cu mangan.

Ferita cu cobalt are o structură spinelică complet inversă; sub temperatura de 80 K ea prezintă o structură tetragonală, la care raportul c/a are valoarea de 0,9987. Caracteristic pentru această ferită este magnetostricțiunea sa ridicată și anizotropia magnetocristalină foarte mare, apropiată de cea a cobaltului metalic.

Alte ferite spinelice sînt cele cu nichel, cu cupru, sau cu magneziu; aceasta din urmă are o rezistivitate înaltă și pierderi magnetice și dielectrice mici, fapt pentru care ele au aplicații importante în tehnica microundelor.

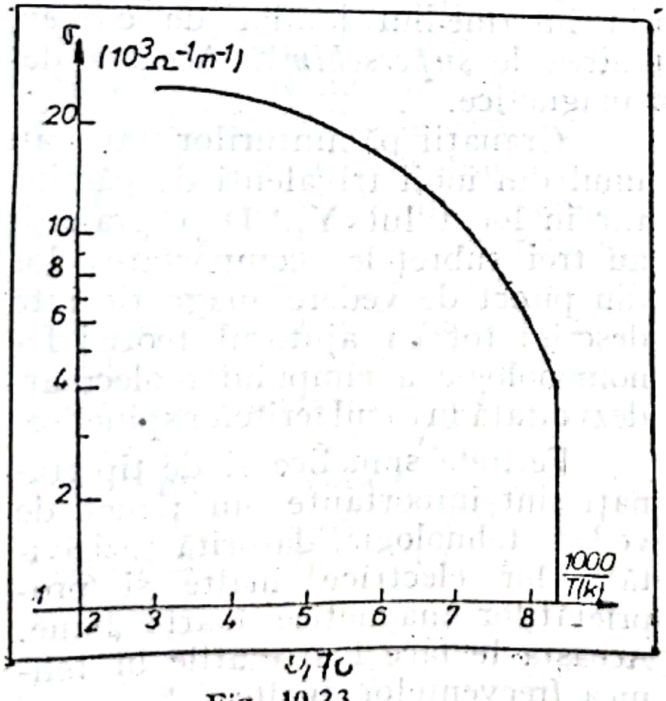


Fig. 10.23

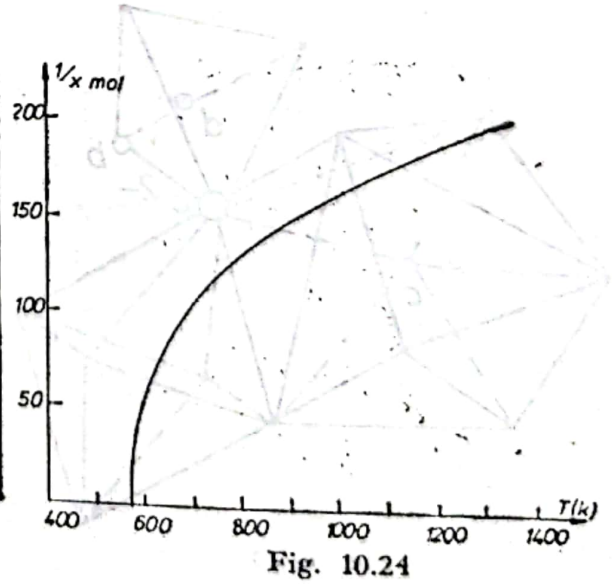


Fig. 10.24

Realizînd ferite mixte, adică combinații convenabile de diferite componente, se pot obține proprietăți fizice deosebite. De exemplu, prin înlocuirea ionilor bivalenți din ferita $MnFe_2O_4$ cu ioni feroși se poate realiza o reducere a anizotropiei magnetice și o creștere însemnată a permeabilității magnetice. Pentru a produce ferite cu permeabilități ridicate trebuie să se asigure valori mari ale magnetizării de saturație M_s și o temperatură Curie cît mai joasă, puțin peste temperatura camerei (dacă acestea urmează a se folosi la temperatură obișnuită). Un exemplu de ferită mixtă îl constituie cea de nichel-zinc, cu formula structurală $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$; aceasta are permeabilitatea maximă (aproximativ 4000) pentru $x = 0{,}7$ adică pentru un conținut de 70% zinc. Rezistivitatea acestei ferite este mare, aproximativ $10^7 - 10^{11}\,\Omega \cdot m$, ceea ce permite utilizarea ei în domeniul frecvențelor înalte. Din contra feritele mixte mangan-zinc, $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ au o magnetizare de saturație înaltă, dar rezistivitatea este relativ joasă ($10^4\,\Omega \cdot m$ pentru $x = 0{,}5$). Ca urmare această ferită are aplicații doar în domeniul frecvențelor joase.

O altă clasă importantă de ferite o constituie granații, a căror formulă chimică este $P_3Q_2R_3O_{12}$. În cazul acestora, ionii negativi Q ocupă locuri octaedrice sau de tip *a* cu o structură cubică, iar ionii negativi R ocupă locuri tetraedrice sau de tip *d* (fig. 10.25).

Cel mai cunoscut exemplu de ferită granat este $Y_3Fe_2Fe_3O_{12}$ cunoscută sub simbolul YIG (Ytrium — iron garnet); ionii magnetici sînt cei de pe locurile *a* și *d*. Dispunerea acestor ioni în raport cu ionii de oxigen este similară cu cea a pozițiilor *A* și *B* din cazul feritelor spinelice. Ionii magnetici interacționează prin intermediul ionilor de oxigen, proces care este cunoscut sub denumirea de *superschimb*. Aceasta determină valori mari ale momentelor magnetice.

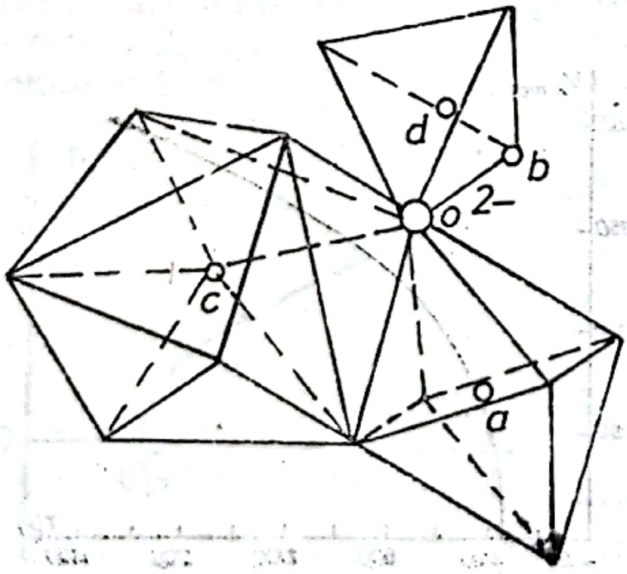


Fig. 10.25

Granații pămînturilor rare au unul din ionii trivalenți de pămînt rar în locul lui Y_3. Deși granații au trei subrețele, comportarea lor din punct de vedere magnetic este descrisă tot cu ajutorul teoriei fenomenologic a cîmpului molecular, dezvoltată în cazul feritelor spinelice.

Feritele spinelice și de tip granați sînt importante din punct de vedere tehnologic, datorită rezisivității lor electrice înalte și proprietăților magnetice foarte bune. Aceasta le face foarte utile în tehnica frecvențelor înalte.

Scanned with OKEN Scanner

10.5. MATERIALE MAGNETICE

10.5.1. CARACTERISTICI GENERALE

Una din aplicațiile practice ale substanțelor cu ordine magnetică, în special cele feromagnetice și ferimagnetice, o constituie folosirea acestora pentru realizarea de materiale magnetice. Dintre acestea, un loc de frunte îl ocupă magneții permanenți.

Pentru a obține materiale magnetice de înaltă permeabilitate care să aibă o compoziție și proprietăți fizice dorite, este necesar ca acestea să prezinte o structură cît mai perfectă. Calitățile acestor materiale sînt determinate atît de structura cît și de compoziția lor. În aceste cazuri, proprietățile magnetice se îmbunătățesc prin tratamente termice; astfel de tratamente măresc în același timp duritatea materialelor lor respective. Așa se explică faptul că multe din materialele magnetice actuale au, de asemenea, o duritate ridicată și pot fi tăiate cu mare dificultate.

Una din proprietățile principale pe care trebuie să le aibă un magnet permanet este o înaltă remanență. Reamintim că prin remanență se înțelege magnetizarea probei la un cîmp nul ce urmează după saturație. Multe materiale care au o permeabilitate mare prezintă o remanență scăzută dacă nu există cîmpuri de demagnetizare, adică dacă proba are forma inelară, de bară sau este realizată în start subțire. Magneții trebuie însă să producă cîmpuri magnetice intense în spațiile de aer dintre capetele sale (interstițiu), sau să rămînă magnetizați cînd sînt scoși dintr-un circuit magnetic. Pentru o anizotropie și o structură dată, remanență mare înseamnă în același timp și o magnetizare de saturație M_s înaltă. Oțelurile de carbon, de exemplu, au valori mari pentru M_s ceea ce le face utile în practică.

O caracteristică importantă a unui magnet o constituie energia înmagazinată în interstițiu. Pentru un volum de material și un interstițiu date, valoarea cea mai mare a energiei înmagazinate se obține atunci cînd produsul BH pentru material însuși este maxim. De aceea, produsul $(BH)_{max}$ constituie o mărime caracteristică importantă (sau cum se mai spune o *figură de merit*) pentru un magnet permanent.

În figura 10.26 se arată, pe un același sistem de axe, curba pentru produsul BH ca funcție

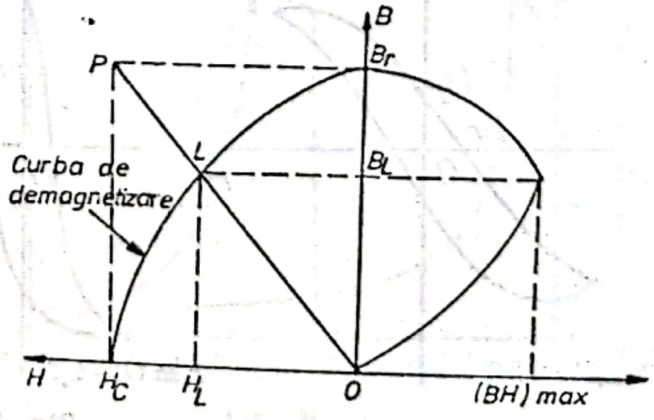


Fig. 10.26

Scanned with OKEN Scanner

de B și în același timp curba pentru B ca o funcție de H. Din figură rezultă că valoarea maximă a produsului BH corespunde punctului de intersecție a curbei de demagnetizare cu diagonala OP a cadranului $B - H$ de axe. Acest lucru se dovedește valabil în ipoteza că curba de demagnetizare poate fi aproximată printr-un arc de parabolă. Cu toate că din punct de vedere teoretic acest lucru nu este justificat, experiența arată că metoda descrisă anterior dă rezultate bune pentru multe materiale.

Cordonatele punctului de intersecție L (fig. 10.26), adică H_L și B_L, verifică relația: $B_L/H_L = B_r/H_c$. Pentru utilizarea optimă a unui material magnetic cu B_r și H_c date, într-un circuit magnetic cu inducție și întrefier precizate, dimensiunile magnetului trebuie alese astfel încît produsul dintre inducția magnetică și intensitatea cîmpului magnetic corespunzătoare punctului de funcționare, L, să fie maxim, adică $B_L/H_L = B_r/H_c$. Produsul $(BH)_{max}$, numit și *indice de calitate*, este cu atît mai mare cu cît B_r și H_c sînt mai mari, iar ciclul histerezis se apropie mai mult de forma dreptunghiulară.

Materialele magnetice sînt clasificate în două categorii:

— *materiale magnetice moi*, care prezintă un ciclu de histerezis îngust, au un cîmp coerectiv, H_c, mic și inducție magnetică de saturație B_s și permeabilitate magnetică mari. Materialele pentru care raportul $k = B_r/B_s$ este mai mic decît 0,5 și au un ciclu histerezis înclinat (fig. 10.27), au o permeabilitate magnetică mică. Astfel de materiale se folosesc pentru construirea miezurilor bobinelor cu inductivitate constată. Materialele cu $k = 0{,}5—0{,}8$ și care au un ciclu de histerezis mai înclinat, au permeabilitatea magnetică mare și se pretează deci a fi utilizate la construirea miezurilor de transformator, electromagneți etc. În sfîrșit, materialele cu ciclu dreptunghilar și $k > 0{,}8$ se folosesc

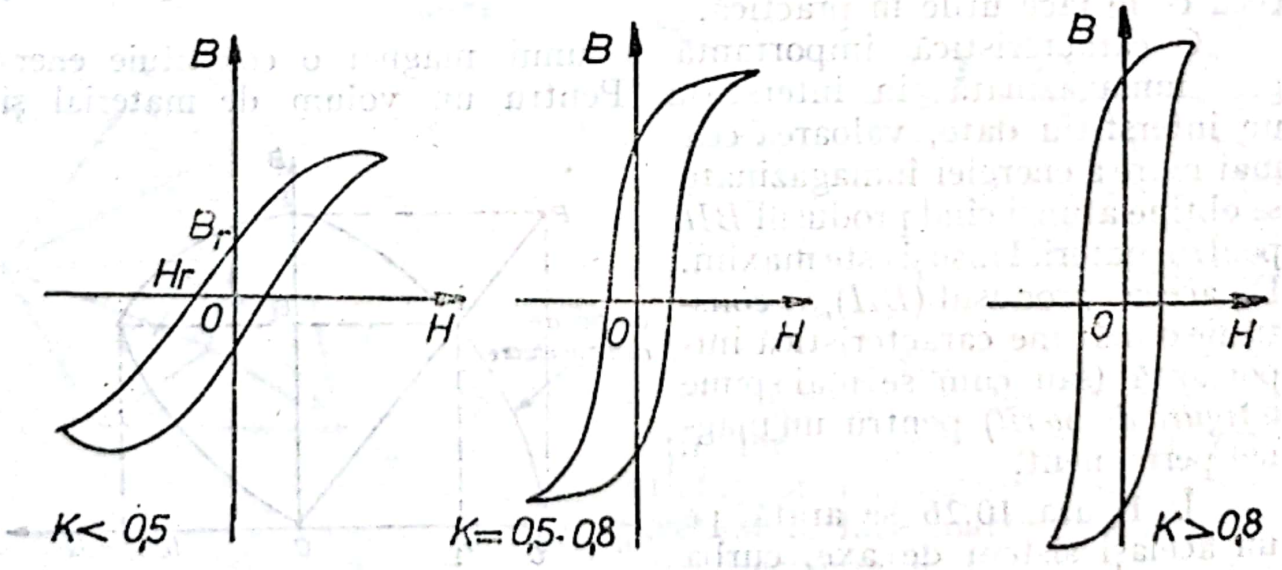


Fig. 1027

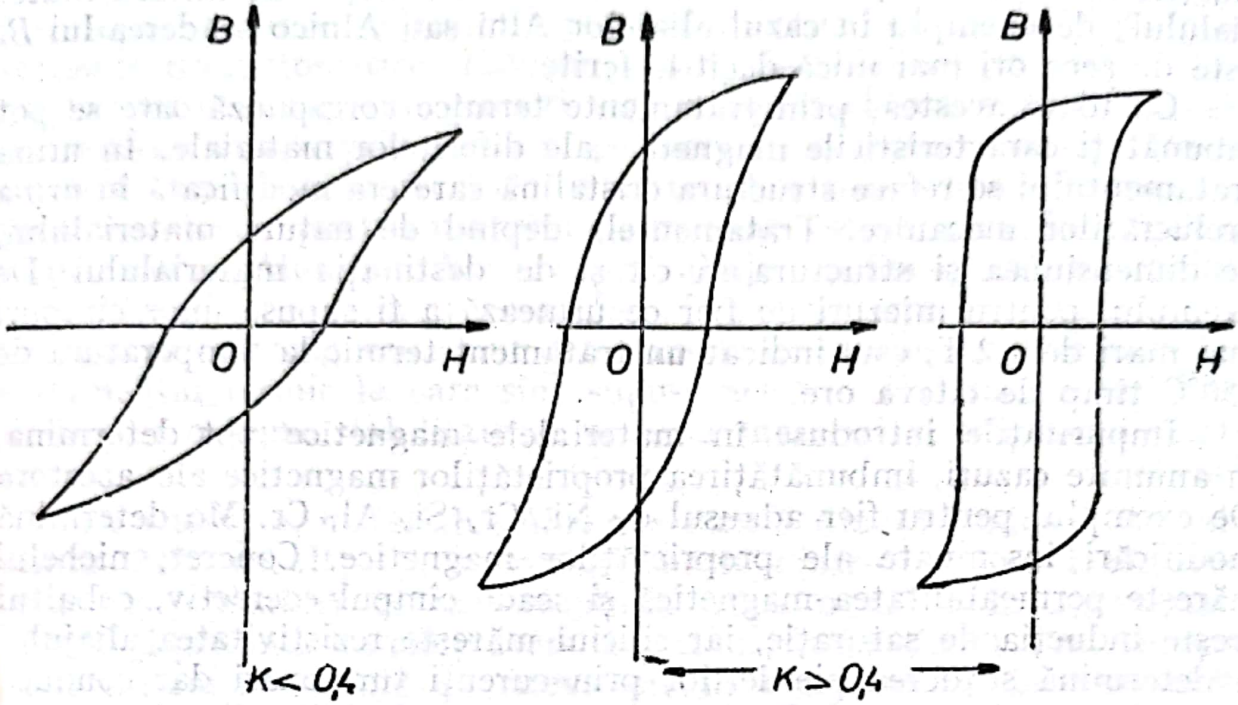


Fig. 10.28

la construirea miezurilor pentru memorii magnetice, pentru circuite de comutație etc;

— *materiale magnetice dure*, care prezintă un ciclu de histrezis lat (fig. 10.28), au cîmp coerectiv mare și inducție remanentă B_r de asemenea de valoare mare. Materialele cu $k < 0,4$ sînt folosite pentru înregistrarea magnetică a informațiilor, iar cele cu $k > 0,4$ pentru construirea de magneți permanenți.

O dată cu creșterea temperaturii peste punctul Curie, permeabilitatea magnetică relativă și inducția magnetică de saturație a materialelor magnetice moi se micșorează (fig. 10.29). Pînă la punctul Curie, evident permeabilitatea crește. Punctul de maxim corespunde temperaturii Curie. La materialele magnetice dure, prin creșterea temperaturii se constată o mișcare a energiei înmagazinate și a in-

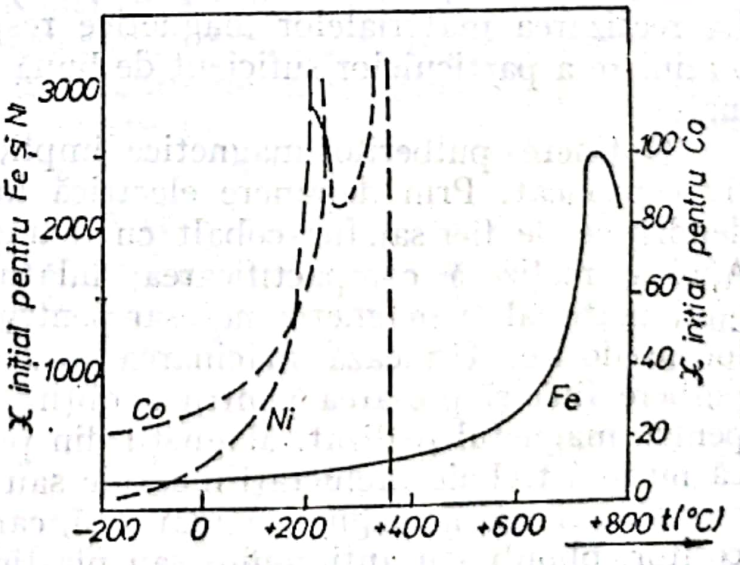


Fig. 10.29

ducției remanente B_r. Această reducere este funcție de natura materialului; de exemplu în cazul aliajelor Alni sau Alnico scăderea lui B_r este de zece ori mai mică decît la ferite.

Cu toate acestea, prin tratamente termice corespunzătoare se pot înbunătăți caracteristicile magnetice ale diferitelor materiale. În urma tratamentului se reface structura cristalină care era modificată în urma prelucrărilor mecanice. Tratamentele depind de natura materialului, de dimensiunea și structura sa cît și de destinația materialului. De exemplu, pentru miezuri de fier ce urmează a fi supuse unor cîmpuri mai mari de 1,2 T, este indicat un tratament termic la temperatura de 750°C timp de cîteva ore.

Impuritățile introduse în materialele magnetice pot determina, în anumite cazuri, îmbunătățirea proprietăților magnetice ale acestora De exemplu, pentru fier adausul de Ni, Cr, Si, Al, Cr, Mo determină modificări însemnate ale proprietăților magnetice. Concret, nichelul mărește permeabilitatea magnetică și scade cîmpul coerectiv, cobaltul crește înducția de saturație, iar siliciul mărește rezistivitatea aliajului și determină scăderea pierderilor prin curenți turbionari dar conduce la o valoare mică pentru B_s și o micșorare a maleabilității. Din contră, impurități ca S, P, Mn, N, H, O, C determină o înrăutățire a proprietăților magnetice a materialelor magnetice moi. În general vorbind, un conținut mare de carbon determină un cîmp coercitiv, o inducție remanentă și un indice de calitate de valori mici.

O clasă importantă de magneți permanenți o constituie cei realizați din pulberi magnetice fine. În rîndul acestora intră așa numitele materiale cu particule alungite ce constau dintr-un singur domeniu Weiss. Ele constau din particule care sînt suficient de fine pentru a conține un singur domeniu magnetic, suficient de alungite pentru a prezenta o anizotropie de formă și un cîmp coerecitiv de valori ridicate. La realizarea materialelor magnetice respective trebuie să se asigure o aliniere a particulelor suficient de bună pentru a obține o remanență înaltă.

Obținerea pulberilor magnetice implică un proces tehnologic relativ complicat. Prin depunere electrică în mercur se pot realiza fibre dendritice de fier sau fier-cobalt cu diametrul de ordinul 100—200 Å. Apoi se realizează compactificarea, înlăturarea mercurului, adăugarea unui material nemagnetic necesar pentru a se putea face ștanțarea în forme dorite. Urmează măcinarea materialului pentru obținerea de pulbere fină și presarea pentru a obține forma și dimensiunea dorită pentru magnetul realizat. Magneții din pulberi prezintă deci avantajul că nu mai trebuie prelucrați mecanic sau finisați ulterior.

Materialele nemagnetice adăugate, care pot fi metalice (de exemplu cositor, plumb sau antimoniu) sau plastice, au drept scop să atenueze

Scanned with OKEN Scanner

interacțiunile de schimb dintre particule. Totuși, ele nu înlătură interacțiunile magnetostatice. Este important de subliniat că proprietățile magneților realizați din pulberi sînt comparabile cu a celor obținuți din diferite aliaje, prin turnare, prelucrări mecanice și tratamente ulterioare corespunzătoare. Printre materialele magnetice cele mai răspîndite, folosite pentru magneți permanenți, se numără Alnico, Magnico, Ticonal, Alni etc. Acestea sînt aliaje din fier-nichel, aluminiu și de regulă cobalt sau cupru. Se adaugă, în cantități mici și alte elemente. Caracteristicile magnetice sînt determinate de compoziția aliajelor și de tratamentul termic la care sînt supuse acestea. Materialele astfel obținute au o bună stabilitate și necesită material și tehnologii relativ simple.

De exemplu, materialul Alcomax constă din 13% nichel, 8% aluminiu, 24% cobalt, 3% cupru. El constă dintr-o singură fază, are o structură cristalină cubică, rezultată după o călire la aproximativ 1200°C și prezintă un cîmp coercitiv scăzut, în jur de 80 A/m. În urma unui tratament termic de cîteva ore la temperatura de 550—600°C cîmpul coercitiv crește pînă la valorile de ordinul 4000—5000 A/m. Trebuie însă precizat că cel mai bun tratament termic este acela care conduce la valoarea cea mai mare pentru produsul $(BH)_{max}$.

Cîmpul coercitiv poate fi mărit prin precipitarea unui material magnetic dur, bogat în fier (fază α), într-un material slab magnetic (bogat în aluminiu-fază α). Particulele precipitatului au formă elipsoidală sau cilindrică, cu dimensiuni cuprinse între 200 și 800 Å, și cu o împachetare compactă. Anizotropia de formă a acestor particule monodomenii este cea care determină creșterea cîmpului coercitiv.

Cînd materialul de lagătură (liantul) adăugat este magnetic el determină o scădere a anizotropiei de formă. La temperaturi cuprinse între 500 și 680°C compoziția celor două faze poate fi modificată reversibil, dimensiunea precipitatului rămînînd nemodificată. Peste temperatura de 700°C precipitatul crește în ceea ce privește granulația, iar cîmpul coercitiv scade ireversibil.

Dacă granulele unei probe pot fi orientate toate în direcția axei [100], cu ajutorul unui cîmp magnetic aplicat, atunci proba va prezenta o anizotropie uniaxială și remanența redusă adică raportul M_r/M_s, se apropie de unitate. Din acest punct de vedere se disting trei clase de materiale: a) *izotrope;* b) *anizotrope* — adică cu precipitat magnetic aliniat; c) *orientate* — adică cu liant aliniat cristalografic și precipitat aliniat magnetic. În figura 10.30 se arată curbele de demagnetizare pentru aliajul cu compoziția 14 % Ni, 7,5 % Al, 23% Co, 3% Cu 0,7% Nb răcit de la temperatura de 1250°C și călit la 560—590°C. Curba *I* din această figură corespunde la starea izotropă (cu granule

Scanned with OKEN Scanner

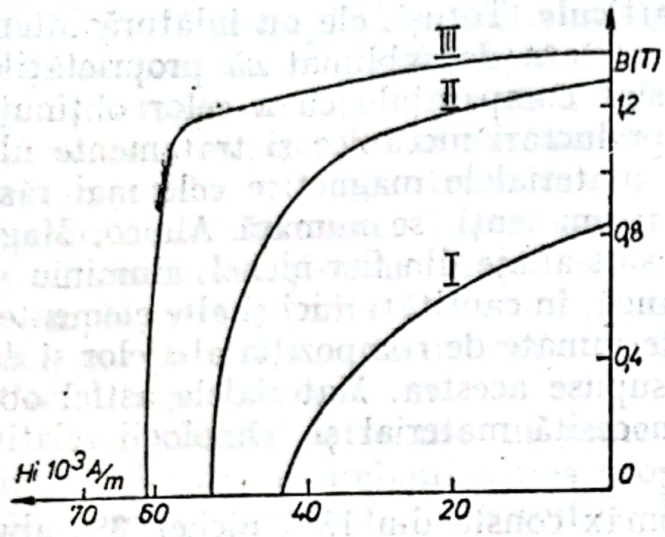


Fig. 10.30

orientate întîmplător) în cîmp magnetic, cu $(BH)_{max} = 1{,}75$ MGO (megagauss-oersted); 1 MGO = = 7957,74 T · A/m, curba *II* — la starea cu granule orientate întîmplător și tratate termic în cîmp magnetic cu $(BH)_{max} =$ = 5,4 MGO, iar curba *III* — la starea orientată, cu tratament termic în cîmp magnetic cu $(BH)_{max} = 8{,}7$ MGO.

Oțel-carbonul obișnuit are un cîmp coercitiv de aproximativ 4000 A/m și un produs $(BH)_{max} =$ = 800 T · A/m. Oțelurile cu wolfram, crom și cobalt au cîmpuri coercitive mai mari. Toate aceste materiale sînt destul de utile în practică. În multe situații materialele magnetice nu trebuie să aibă un cîmp coercitiv prea mare, cum ar fi de exemplu cele din care se fac rotorii la aparatele de măsurat cu cadru mobil. În tabelul 10.6 se arată cîteva caracteristici ale magneților permanenți din oțeluri cu diferite compoziții.

Dintre materialele magnetice dure, remarcabile sînt aliajele cu platină (Pt). Aliajele de paltină și cobalt, în proporții egale, prezintă o structură cristalină cubică cu fețe centrate, care la 1000°C nu prezintă o ordine de poziție a atomilor de platină sau cobalt. Prin tratament termic, la 724°C, timp de 100 ore, structura cristalină devine tetragonală, cristalul prezentînd o anizotropie puternică. De asemenea, cîmpul coercitiv depinde de compoziție și tratament termic, fiind de ordinul 350—400 10^3A/m. Aliajele cu platină, au proprietatea remarcabilă că prezintă valori mari ale produsului $(BH)_{max}$ (de ordinul 8—10 MGO). În schimb, ele se obțin la costuri ridicate.

Tabelul 10.6

Materialul	B_r (T)	$(BH)_{max}$ (T · A/m)	H_c (10^3 A/m)
35% Co	0,90	7 560	19 894
15% Co	0,82	4 934	14 323
9% Co	0,78	3 979	12 732
3% Co	0,72	2 785	10 345
2% Co, 4%Cr	0,98	2 546	6 366
Oțel-Crom	0,98	2 228	5 570
6% W	1,05	2 387	5 172

Scanned with OKEN Scanner

10.5.2. MATERIALE MAGNETICE MOI

Materialele magnetice moi au, de asemenea, importante aplicații: realizarea unor materiale cu permeabilități ridicate, construirea de miezuri ce urmează a lucra la frecvențe joase sau medii, obținerea de materiale pentru înaltă frecvență sau necesare în tehnica microundelor.

Aliaje nichel-fier. Pentru diferite aplicații sînt necesare materiale magnetice cu permeabilități ridicate. Obținerea unor astfel de permeabilități se poate face fie prin producerea unor substanțe cu structură cît mai perfectă (lucru dificil de realizat), fie prin producerea unor materiale cu proprietăți intrinseci care minimalizează efectele impurităților. Un exemplu tipic, ce se încadrează în aceasta din urmă posibilitate, îl constituie aliajele nichel-fier, deosebit de importante pentru tehnică.

Pentru aliajele Ni—Fe se constatată că în jurul concentrației de 75% Ni, constantele de anizotropie K_1 și K_2 au valoarea zero. Totuși magnetostricțiunea nu este zero la această compoziție. Studiile experimentale arată că aceste aliaje vor avea o permeabilitate inițială maximă pentru o concentrație cuprinsă între cea la care anizotropia este nulă și cea la care constanta de magnetostricțiune $\lambda_{[111]}$ este nulă. De fapt concentrația corespunzătoare maximului permeabilității este cea de 80% Ni. Prin tratament termic (călire la 506°C) se constată o creștere accentuată a permeabilității, pînă la valori foarte mari. Rezultate foarte bune în acest sens s-au obținut prin tratament termic dublu, care constă într-o călire timp de cîteva ore la 900°C, apoi o răcire lentă apoi reîncălzire pînă la 600°C și din nou călire.

Deoarece în aliajele binare există, în general, o anizotropie se poate presupune că procesul de magnetizare constă, în cazul acestora, din deplasarea pereților domeniilor și nu din rotirea lor. Totuși, deși structura de domenii a aliajelor nu a fost pusă în evidență, existența ei a fost indicată în mod indirect.

În jurul concentrației de 4,5 % Ni, permeabilitatea aliajelor Ni—Fe este scăzută; acest lucru este însă parțial compensat de faptul că la această concentrație magnetizarea de saturație este relativ ridicată. Efectul acestor caracteristici asupra aplicațiilor practice sînt evidente. De exemplu, atunci cînd trebuie să se realizeze miezuri la care magnetizația este ridicată, folosirea unui material cu permeabilitatea cea mai înaltă conduce la o economie de amperi-spire. În schimb folosirea unui material cu magnetizare de saturație maximă conduce la o economie de material. Prin urmare, aliajele Ni—Fe cu 45% Ni sînt deosebite de avantajoase în practică chiar în comparație cu cele cu permeabilități mai înalte. În practică materialele magnetice de acest tip au o concentrație a nichelului de 45—50%.

Scanned with OKEN Scanner

10.5.2. MATERIALE MAGNETICE MOI

Materialele magnetice moi au, de asemenea, importante aplicații: realizarea unor materiale cu permeabilități ridicate, construirea de miezuri ce urmează a lucra la frecvențe joase sau medii, obținerea de materiale pentru înaltă frecvență sau necesare în tehnica microundelor.

Aliaje nichel-fier. Pentru diferite aplicații sînt necesare materiale magnetice cu permeabilităţi ridicate. Obținerea unor astfel de permeabilități se poate face fie prin producerea unor substanțe cu structură cît mai perfectă (lucru dificil de realizat), fie prin producerea unor materiale cu proprietăți intrinseci care minimalizează efectele impurităților. Un exemplu tipic, ce se încadrează în aceasta din urmă posibilitate, îl constituie aliajele nichel-fier, deosebit de importante pentru tehnică.

Pentru aliajele Ni—Fe se constatată că în jurul concentrației de 75% Ni, constantele de anizotropie K_1 și K_2 au valoarea zero. Totuși magnetostricțiunea nu este zero la această compoziție. Studiile experimentale arată că aceste aliaje vor avea o permeabilitate inițială maximă pentru o concentrație cuprinsă între cea la care anizotropia este nulă și cea la care constanta de magnetostricțiune $\lambda_{[111]}$ este nulă. De fapt concentrația corespunzătoare maximului permeabilității este cea de 80% Ni. Prin tratament termic (călire la 506°C) se constată o creștere accentuată a permeabilității, pînă la valori foarte mari. Rezultate foarte bune în acest sens s-au obținut prin tratament termic dublu, care constă într-o călire timp de cîteva ore la 900°C, apoi o răcire lentă apoi reîncălzire pînă la 600°C și din nou călire.

Deoarece în aliajele binare există, în general, o anizotropie se poate presupune că procesul de magnetizare constă, în cazul acestora, din deplasarea pereților domeniilor și nu din rotirea lor. Totuși, deși structura de domenii a aliajelor nu a fost pusă în evidență, existența ei a fost indicată în mod indirect.

În jurul concentrației de 4,5 % Ni, permeabilitatea aliajelor Ni—Fe este scăzută; acest lucru este însă parțial compensat de faptul că la această concentrație magnetizarea de saturație este relativ ridicată. Efectul acestor caracteristici asupra aplicațiilor practice sînt evidente. De exemplu, atunci cînd trebuie să se realizeze miezuri la care magnetizația este ridicată, folosirea unui material cu permeabilitatea cea mai înaltă conduce la o economie de amperi-spire. În schimb folosirea unui material cu magnetizare de saturație maximă conduce la o economie de material. Prin urmare, aliajele Ni—Fe cu 45% Ni sînt deosebite de avantajoase în practică chiar în comparație cu cele cu permeabilități mai înalte. În practică materialele magnetice de acest tip au o concentrație a nichelului de 45—50%.

Scanned with OKEN Scanner

Unul dintre aliajele cu calități deosebite este cel cunoscut sub denumirea de *permalloy*. Acesta este un aliaj cu 78% nichel și permeabilitatea inițială 10.000; există însă și așa numitul permalloy 45, la care, evident, concentrația este 45%. La concentrații între 45% și 78% influența impurităților este foarte mică. În schimb tratamentul termic este de mare importanță. Încercările experimentale au arătat, de exemplu, că la concentrația de 50% nichel, permeabilitatea aliajului crește, prin coacere la 1000°C în atmosferă de hidrogen, de la valoarea de 20.000 la 80.000. Prin acest tratament termic, impuritățile nemetalice ca oxigenul, carbonul, azotul sau sulful, sînt înlăturate prin difuzie către suprafață și apoi evaporarea lor sau combinarea lor cu hidrogenul.

Aliaje fier-siliciu. Fierul pur obișnuit (99%) are permeabilitate relativă maximă de ordinul 1000 și un cîmp coercitiv de ordinul 80—100 A/m. Principalele impurități, care sînt carbonul, sulful, siliciul sau azotul dau naștere la carburi, nitrați etc. (incluziuni) care conduc la imobilizarea pereților. Dacă aceste impurități rămîn în soluție solidă atunci ele nu au acest efect ci din contra pot fi avantajoase; de exemplu, siliciul favorizează formarea grafitului și pentru o concentrație dată a carbonului volumul total al incluziunilor de grafit este mult mai mic decît al incluziunilor carbonice.

Difuzia carbonului (în soluție) determină o descreștere lentă, reversibilă a permeabilității, iar precipitatrea nitraților cauzează o descreștere ireversibilă a permeabilității.

Înlăturarea carbonului, oxigenului sau azotului se face prin coacere în atmosferă de hidrogen pur, timp de cîteva ore, la o temperatură cuprinsă între 1200°C și 1500°C. Printr-un astfel de tratament se realizează o creștere a permeabilității maxime cu mai mult de un ordin de mărime.

Dar includerea siliciului în proporție 1—4% în fier, determină în primul rînd o creștere a permeabilității și o reducere a cîmpului coercitiv. În al doilea rînd, proprietățile magnetice ale aliajelor Fe—Si sînt mult mai stabile decît ale fierului pur. Aceste aliaje au o buclă de histerezis static de suprafață redusă (adică pierderi de energie prin histerezis reduse) și de asemenea pierderi mici de energie prin curenți turbionari. În plus, aliajele fier-siliciu pot fi trase în plăci subțiri (tablă) fără dificultăți tehnologice. Reducerea pierderilor în aceste aliaje este strîns legată de conductivitatea scăzută a lor. Magnetizarea de saturație, în schimb, scade prin adăugarea siliciului, dar acest neajuns este compensat prin îmbunătățirea evidentă a altor proprietăți.

Faptul că aliajele Fe—Si au pierderi prin histerezis reduse, adică au o permeabilitate maximă înaltă și un cîmp corecitiv scăzut, se datorește interacțiunii dintre siliciu și carbon și de asemenea, reducerii

Scanned with OKEN Scanner

anizotropiei cristaline și magnetostricțiunii. Astfel, precipitarea grafitului și fixarea azotului sub formă de azotură de siliciu, Si_3N_4, determină creșterea stabilității aliajului.

În aliajele Fe—Si cu orientare întîmplătoare a granulelor, obținerea saturației necesită cîmpuri magnetice mult mai mari decît cîmpul coercitiv. Totuși, pentru starea monocristalină sau policristalină cu orientare perfectă, bucla de histerezis devine dreptunghiulară. Ca urmare valoarea maximă a permeabilității se atinge în apropierea saturației. Înseamnă că în astfel de cazuri, aplicarea unor cîmpuri magnetice cu intensitate apropiată de cîmpul coercitiv determină o inducție maximă, adică materialul este ușor de menținut în starea de saturație. Efectul orientării granulelor asupra formei buclei statice de histerezis este arătat în fig. 10.31. Plăcile Fe—Si cu granule orientate se pot obține prin laminarea la rece și tratamente termice (coacere). Anume, foliile de tablă Fe—Si obținute prin laminare la cald din lingouri, sînt tratate la 900°C; apoi prin laminare la rece se reduce grosimea lor la 60%. Urmează din nou o coacere la 900°C și o nouă laminare la rece pentru a reduce încă o dată grosimea la 60%, obținîndu-se astfel grosimea dorită a tablei. Urmează apoi o coacere la 1100°C și apoi o alta la 700°C; ultima dintre acestea are drept scop să prevină orice precipitare incipientă a impurităților, prin aceasta înbunătățindu-se stabilitatea aliajului.

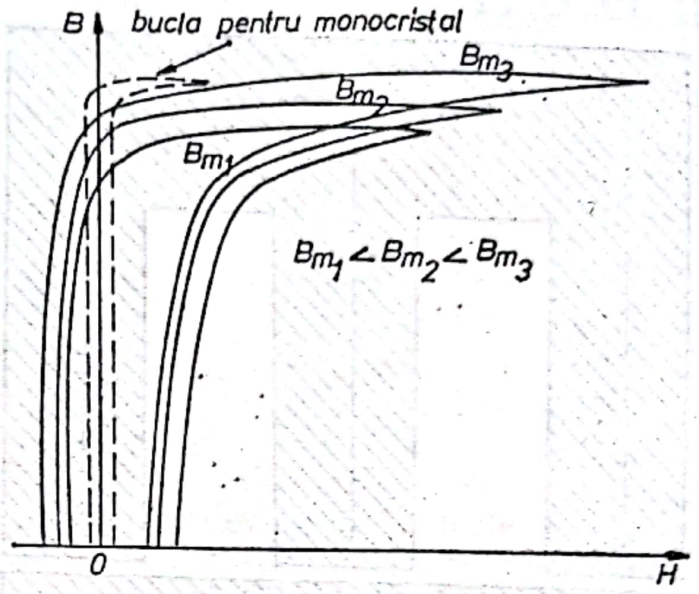


Fig. 10.31

Trebuie subliniat că deși aliajele Fe—Si sînt cunoscute de foarte multă vreme, unii din parametrii importanți ce le caracterizează au fost studiați doar recent. Obținerea unor calități magnetice bune pentru aceste aliaje nu este întotdeauna ușoară. Astfel s-a stabilit că prin purificare prin metoda topirii în vid și tratament termic în atmosferă de hidrogen ori coacere în vid, în diferite etape tehnologice, se îmbunătățesc simțitor proprietățile magnetice ale aliajelor Fe—Si. Dar, atunci cînd se folosește fier și siliciu foarte puri este imposibil să se realizeze texturi. S-a constatat că este necesară introducerea controlată a unei cantități de a azot, de ordinul 0,01% și să se trateze termic aceste aliaje pentru ca să se producă un precipitat de Si_3N_4 cu granulație fină, înainte de laminarea la rece. După o coacere la temperaturi de 600—800°C se constată

Scanned with OKEN Scanner

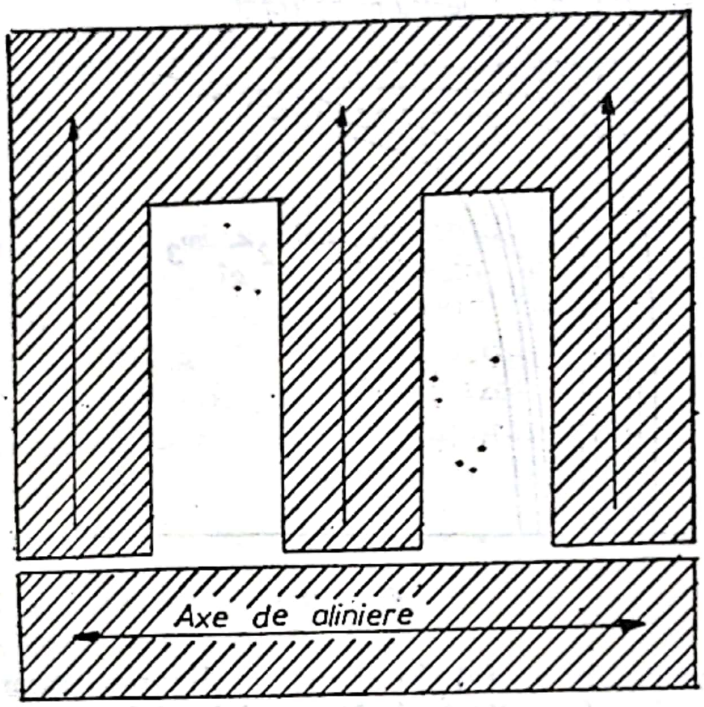


Fig. 10.32

că există foarte puțină textură în aliaj; în schimb după o coacere la 900—1 000°C în atmosferă de hidrogen, în aliajele ce conțin azot se formează granule orientate corect, care cresc în direcții preferențiale. La temperaturi peste 1 000°C azotura de siliciu se dizolvă rapid și deci nu mai afectează efectele de orientare a granulelor în aliaj. Studiile întreprinse asupra aliajelor Fe—Si arată că în timp ce proprietățile magnetice în direcția de laminare se îmbunătățesc prin orientarea granulelor, pe direcția perpendiculară ele se înrăutățesc. Deci pentru a asigura proprietăți magnetice cît mai bune ale tolelor de transformator, acestea se realizează sub formă de E și I (fig. 10.32). Laminarea se face astfel încît „picioarele" E-ului și întregul I să fie pe direcția axei de aliniere a granulelor. În plus, baza E-ului se face de lărgime cît mai mare prin aceasta reducîndu-se densitatea de flux normală la direcția de laminare, în multe cazuri pînă la 35%.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 11

Starea amorfă

În ultimii 10—15 ani, studiul corpurilor solide amorfe a căpătat o extindere foarte mare, date fiind posibilitățile ce se întrevăd în obținerea unor materiale noi, cu calități deosebite. Dintre acestea se remarcă obținerea unor *metale amorfe*, numite și *„sticle metalice"* cu propietăți mecanice și magnetice deosebite, precum și a unor *semiconductori amorfi*.

În acest capitol se vor prezenta o serie de rezultate privind metodele de obținere, proprietățile fizice și aplicațiile materialelor solide amorfe.

11.1. PROPRIETAȚI GENERALE

Sticla obișnuită este un material (din siliciu) care nu cristalizează atunci cînd este răcit de la starea lichidă pînă la temperatura mediului ambiant. Există și alte substanțe, în special acelea ale căror molecule au tendința să polimerizeze, care pot fi răcite pînă la temperatura obișnuită fără a cristaliza. În cazul metalelor, un asemenea proces este însă mai dificil și nu a fost realizat decît recent. Aliajele metalice care pot fi răcite fără să cristalizeze constituie sticlele metalice și au unele proprietăți fizice surprinzătoare. Astfel, datorită faptului că atomii acestora sînt „legați" prin legături metalice cu rază mare de acțiune, ele sînt deosebit de maleabile și bune conductoare electrice în comparație, de exemplu, cu oțelurile. Sticlele metalice prezintă o duritate relativ mare și sînt în multe cazuri foarte ductile. De asemenea, unele din acestea sînt feromagnetice, avînd cîmpuri coercitive joase și permeabilități înalte. Prin sticlele metalice se pot propaga unde acustice cu pierderi mici. Conductibilitățile termice și electrice ale sticlelor metalice sînt mici în comparație cu cele ale metalelor pure, iar unele dintre ele au rezistență foarte mare la agenții corozivi.

Scanned with OKEN Scanner

Deși sticlele metalice constau în marea lor majoritate din „agregate" de atomi dispuse întîmplător, densitățile lor diferă foarte puțin de cele ale cristalelor cu aceeași compoziție. Sticlele metalice sînt mai puțin elastice decît sticla obișnuită, dar nu sînt așa de fragile ca aceasta din urmă și pot fi ușor deformate plastic. Este apoi important de remarcat că sticlele metalice pe bază de fier sînt mai dure decît oțelurile obișnuite și, ca urmare, ar fi de așteptat ca ele să fie materiale feromagnetice dure. În realitate se constată că acestea sînt materiale feromagnetice moi.

Pentru a obține sticle metalice trebuie să se asigure o răcire foarte rapidă a metalelor respective topite, astfel încît să se împiedice cristalizarea și să se rețină structura nesimetrică a stării lichide, la temperatura camerei. Pentru prima dată acest lucru s-a realizat prin turnarea metalului topit, sub formă de picături, pe o placă putenic răcită. Prin acest procedeu se produce un strat subțire de lichid în contact termic foarte bun cu substratul ales care are o înaltă conductibilitate termică. S-au obținut astfel probe de sticle metalice din metalele rare cum ar fi: aur, paladiu, și platină. Acestea aveau forme planare, neregulate, greu de utilizat în practică. Apoi au fost realizate sticle metalice din metale obișnuite ca fierul și nichelul; acestea s-au dovedit însă a fi foarte fragile și deci de un mic interes practic. Ca urmare, în legătură cu sticlele metalice sînt importante următoarele două lucruri: 1) realizarea unui mijloc practic de a obține sticle metalice cu forma geometrică dorită; 2) determinarea acelor compuși din metale obișnuite care dau sticle metalice ductile.

Studiile experimentale au arătat că un aliaj topit de aur-siliciu aflat aproape de compoziția eutectică (25 atomi de Si la 100 atomi de aliaj) devine amorf dacă este răcit cu o viteză de aproximativ 10^5 K/s. Aceste studii au căpătat apoi amploare, în prezent fiind cunoscute peste 50 de compoziții diferite care formează sticle metalice convenabile pentru aplicații.

În sfîrșit, menționăm că sticlele metalice obținute din aliaje ale metalelor de tranziție, astfel ca Au-La, Nb—(Rh, Ni) și Zr—(Rh, Pd) sînt supraconductoare, avînd temperaturile de tranziție cuprinse între 1,5 K și 4,7 K.

11.2. METODE DE OBȚINERE A STICLELOR METALICE

Prima sticlă metalică a fost obținută în 1960 prin metoda tragerii dintr-un lichid topit de $Au_{0,75}Si_{0,25}$. În acest procedeu, picături de amestec topit erau proiectate pe un substrat de cupru. Ideia

Scanned with OKEN Scanner

era de a forma un start foarte fin de lichid aflat în contact termic bun cu un substrat avînd conductibilitatea termică foarte mare. Viteza de răcire obținută în această metodă este de ordinul 10^6 — 10^{10} K/s. Probele obținute erau însă neregulate ca formă și uneori neomogene ca structură și proprietăți.

În ultimii ani s-au pus la punct metode de obținere a sticlelor metalice sub formă de fire sau bandă. În 1971 s-au obținut fire de sticlă metalică de Pd-Cu-Si prin injectarea unui jet de lichid topit în apă. Pentru a obține fire sau benzi continue și uniforme s-au realizat instalații în care un jet de metal topit este trecut printr-o pereche de cilindri ce se rotesc rapid sau printr-un tub rotitor înclinat. În ultima din aceste metode cuva cu topitură se pune în contact cu turbina ce rotește tubul. Turbina trage topitura tangențial din cuvă, iar tensiunea superficială o împinge către centru. Componența normală a forței centrifuge în tub asigură un contact termic bun între topitură și peretele tubului, iar componenta de-a lungul tubului înclinat împinge firul solidificat în afară. Prin această metodă s-au atins vitezele de răcire de aproximativ 10^6 K/s.

Obținerea unor sticle din metale pure este mai dificilă, necesitînd viteze de răcire foarte mari (peste 10^{10} K/s). De exemplu din nichel topit s-au obținut, la o viteză de răcire de 10^{10} K/s, folii de Ni parțial amorfe numai atunci cînd acesta conținea și mici cantități de oxigen. Majoritatea sticlelor metalice, produse la viteza de răcire de 10^6 K/s, erau din aliaje între elementele de tranziție și semimetale în apropierea compoziției eutectice, sau din aliaje ale metalelor de intertranziție, cum ar fi Cu-Zr-(Pd, Rh) sau Nb-(Ni, Rh). Sticlele binare nu sînt prea stabile din punct de vedere termic și pot fi preparate numai sub formă de folii sau benzi subțiri de aproximativ 40 μm grosime. Adăugarea unui al treilea element îmbunătățește mult stabilitatea și ușurează formarea sticlei, în special datorită micșorării temperaturii de topire.

Au fost preparate sticle metalice sub formă de bare cilindrice cu diametrul de 1—3 mm, la viteze de răcire de 10^2 K/s din Pd-Cu-Si, Pd-Ni-P și Pt-Ni-P. Metoda folosită a fost cea a tragerii topiturii printr-un capilar de cuarț aflat în apă. Temperatura de cristalizare a acestor materiale este cu aproximativ 40 —60 K mai mare decît temperatura T_s de formare a stării amorfe (sticla).

Toate aliajele care formează sticle metalice au cîteva caracteristici comune: a) între atomii lor există interacțiuni puternice, lucru indicat de faptul că ele au căldură de formare negativă; b) prezintă temperatură de topire, T_t relativ joasă, astfel încît $T_s/T_t \simeq 0{,}6$; c) formează faze intermetalice.

Scanned with OKEN Scanner

Metodele continue de obținere a firelor și benzilor de sticle metalice prezintă unele avantaje economice în comparație cu cele folosite în metalurgia obișnuită. Anume, ele sînt rapide, mai simple și necesită un consum mic de energie. S-au pus la punct metode ce produc benzi, direct din topituri, cu viteze de pînă la 1830 m/min. Produsul obținut prezintă proprietăți foarte bune încît nu sînt necesare tratamente ulterioare. Energia consumată este aproximativ 20% din cea consumată în procedeele similare obișnuite.

Pentru procesul de formare a metalelor amorfe au fost propuse cîteva modele. S-a propus ca sticlele metalice să fie considerate aproape ca un metal cu electroni liberi. Pentru astfel de sisteme stabilitatea maximă se obține la acea compoziție pentru care nivelul Fermi se află la un minim al densității stărilor. Acest model se bazează pe stabilizarea fazei de lichid și prezice formarea sticlelor metal-metaloid, dar nu explică formarea sticlelor de tipul metal-metal sau a aliajelor de tranziție. Modelul nu explică unele date observate experimental. În primul rînd, deși aliajele Au-(Si, Ge) și Ag-(Si, Ge) au raze atomice și stări de valență similare, primul formează sticle metalice în timp ce al doilea nu formează astfel de sticle. Această comportare se explică prin diferența între afinitățile chimice și electronice ale acestor aliaje. În al doilea rînd, sticlele Pd-Si aflate în apropierea compoziției eutectice suferă separație de faze. S-a observat că tendința de separare a fazelor în aliajele $(Pd\text{-}Ni)_{100-y}P_y$ crește cu descreșterea conținutului în fosfor y. Aceasta înseamnă că aliajele omogene aflate în apropierea compoziției eutectice sînt mai puțin stabile decît amestecurile chimice eterogene. În al treilea rînd constanta Curie a susceptibilității magnetice pentru Au-Si are valori mai mari decît cele precise de modelul electronilor aproape liberi.

Chen și Park au emis ipoteza că afinitatea chimică, datorată fie transferului de electroni sau ionizării atomilor constituenți, conduce la apropierea de compoziția eutectică, ceea ce favorizează formarea sticlelor metalice. Stabilitatea sticlelor metalice este determinată de destabilizarea amestecului cristalin și nu de stabilizarea fazei de sticlă în apropierea compoziției eutectice. Înțelegerea cantitativă a acestor proprietăți nu este cunoscută în prezent pe deplin și se speră că rezultatele experimentale viitoare vor conduce la noi idei.

La variația temperaturii, proprietățile fizice ale sticlelor suferă modificări bruște (prin salt). Acest lucru se referă la căldura specifică, coeficientul de dilatare termică și coeficientul de variație a rezistivității cu temperatura. În schimb vîscozitatea suferă o modificare continuă, descrescînd rapid în apropierea temperaturii T_s de trecere la starea de sticlă. Dependența de temperatură a coeficientului de vîsco-

Scanned with OKEN Scanner

zitate η a sticlelor în vecinătatea temperaturii T_s este dată de așa numita ecuație a lui Fulcher

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \qquad (11.1)$$

unde A și B sînt două constante caracteristice sticlei considerate, iar T_0 este temperatura sticlei ideale.

Coeficientul de dilatare termică, α, al aliajelor lichide Pd-Ni-P și Pt-Ni-P este aproximativ dublu ca valoare față de cel al stării de sticlă. Coeficientul α al aliajelor sticloase este comparabil cu cel corespunzător stării cristaline, dar este cu aproximativ 10—20% mai mare decît cel al metalelor pure.

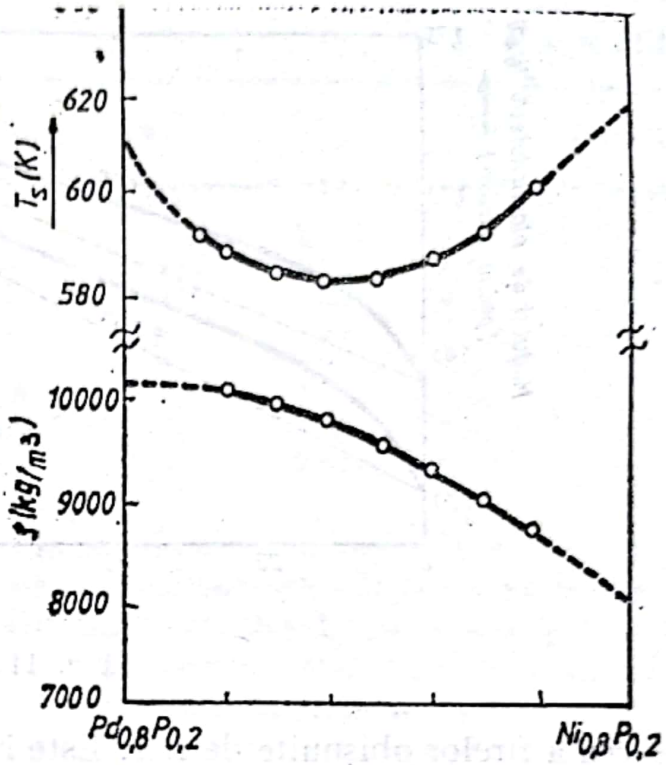


Fig. 11.1

Dependența de compoziție a temperaturii T_s a fost studiată prin metoda calorimetrică. În figura 11.1 se arată variația lui T_s și a densității ρ a sticlelor de tipul $(Pd_{1-x}Ni_x)_{0,8}\,P_{0,2}$ în funcție de compoziție.

Se observă că ρ scade cu creșterea procentului în nichel, în timp ce T_s prezintă întîi o scădere mai lentă și apoi o creștere mai accentuată.

11.3. PROPRIETĂȚI MECANICE

Majoritatea sticlelor metalice au densitățile cu numai 1—2% mai mici decît ale fazei cristaline corespunzătoare. Materialele amorfe nemetalice prezintă densități care sînt cu aproximativ 15% mai mici decît ale stării cristaline. Sticlele metalice au un raport Poisson $\nu \simeq 0{,}40$ relativ mare, în comparație cu valoarea $\nu = 0{,}25$ a sticlelor nemetalice. Acest fenomen poate fi rezultatul caracterului metalic al legăturilor, metalele fiind considerate ca o mulțime de ioni pozitivi dispuși într-un gaz de electroni de conducție.

Rezistența de rupere, σ_f, a sticlelor metalice are valori apropiate de cea teoretică ($\simeq E/50$, unde E este modulul lui Young). Sticlele metalice pe bază de Fe au $\sigma_f \simeq 3{,}5 \cdot 10^9$ N/m^2, valoare comparabilă

Scanned with OKEN Scanner

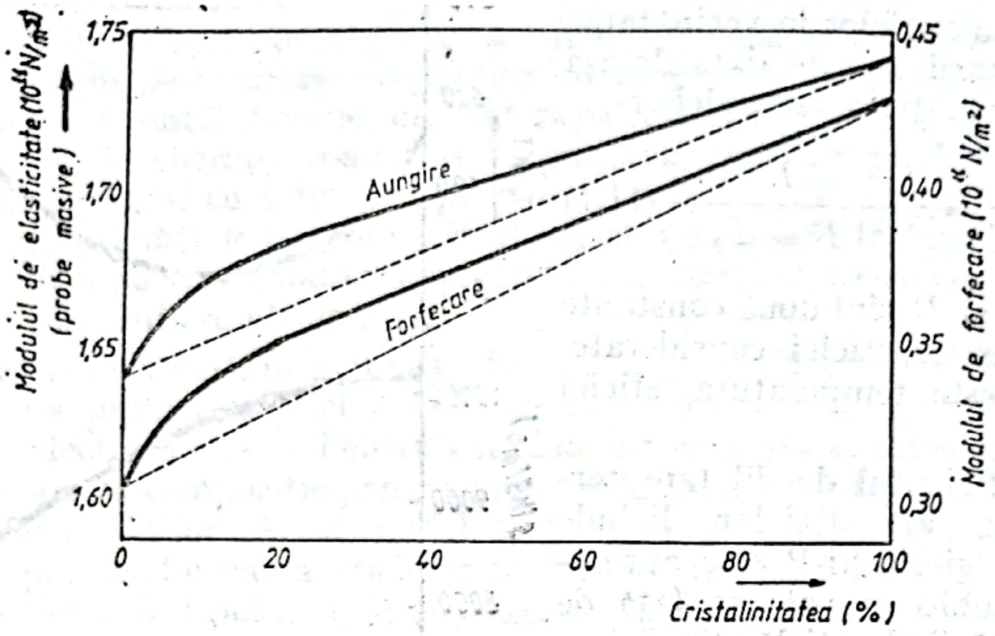


Fig. 11.2

cu cea a firelor obișnuite de fier. Este important de subliniat că deși sticlele metalice au valori mari pentru σ_f, ele prezintă o compactitate ridicată. Energia de rupere Γ a sticlelor metalice este proporțională cu σ_f, stabilindu-se că $\Gamma/\sigma_f = 0{,}02$ mm. În cazul sticlei $Fe_{0.83}P_{0.10}C_{0.07}$, energia de rupere are valoarea $\Gamma \simeq 10^5$ N/m, fiind cu 5 ordine de mărime mai mare decît energia superficială ($\simeq 1$ N/m).

Cînd o sticlă se află în apropierea temperaturii sale de cristalizare, modulul său de elasticitate crește cu cristalinitatea (fig. 11.2). Modulul de forfecare și de elasticitate cresc o dată cu creșterea cristalității (pentru probele masive), dar această creștere nu corespunde cu legea simplă a unor amestecuri, indicată în fig. 11.2 prin liniile punctate. Se observă că ambele module prezintă creșteri asemănătoare. Deoarece modulul de elasticitate E este mai mare ca valoare decît cel de forfecare G, creșterea lui E este mai mică decît a lui G. Pentru un solid Cauchy (cu legături prin forțe interatomice orientate central) raportul E/G are valoarea 1,7. În cazul sticlelor această valoare este aproximativ 5,3, mult mai mare decît cea anterioară. Acest lucru sugerează ideia că legăturile în sticlele metalice au caracter predominant metalic, cu direcționalitate relativ mică. Subliniem că pentru SiO_2 acest raport este mai mic decît 1,7 ceea ce reflectă caracterul puternic direcțional al legăturilor covalente care apar în cazul acestui material. În tabelul 11.1 sînt date caracteristicile mecanice ale cîtorva dintre cele mai cunoscute sticle metalice; prin H_v s-a notat duritatea Vicker.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 11.1

Aliajul	T_s (K)	E (GN/m²)	Γ (10^5 N/m)	ν	σ_f (GN/m²)	H_v (GN/m²)	E/σ_f
$Pd_{80}Si_{20}$	650	68,0	0,4	—	1,36	3,25	50
$Pd_{77}Cu_6Si_{17}$	636	92,9	—	0,411	1,60	4,55	58
$(Pd_8Ni_2)_{80}P_{20}$	590	93,5	—	0,410	1,60	4,52	58
$(Pd_2Ni_8)_{80}P_{20}$	602	105,8	—	0,396	1,80	5,41	59
$(Pt_8Ni_2)_{80}P_{20}$	483	96,1	—	0,421	1,90	4,08	50
$Cu_{57}Zr_{43}$	740	76,0	0,6	—	2,0	5,40	38
$Fe_{80}P_{13}C_7$	700	124,0	1,1	—	3,10	7,60	40
$Fe_{72}Cr_8P_{13}C_7$	—	—	—	—	3,85	8,60	—

Ruperea unei sticle metalice la întindere este precedată de o deformare de forfecare locală .Apoi probele se rup prin învingerea forțelor de coeziune în materialul local deformat. Suprafețele de rupere prezintă două zone morfologice distincte. Prima este o zonă netedă, fără trăsături caracteristice, iar cea de-a doua constă dintr-o serie caneluri locale asemănătoare cu cele dintr-un lichid adeziv fracturat. Forfecarea plastică locală de valoare mare produce zona netedă, iar zona cu caneluri locale se datorește, probabil, formării unui strat vîscos. Zona netedă se extinde pe suprafețe mari, în timp ce zona cu caneluri devine mai vizibilă cînd se mărește viteza de deformare și temperatura probei.

S-au efectuat măsurători ale timpului de viață și corelarea unghiulară a pozitronilor anihilați într-o sticlă de Pd-Cu-Si și s-au comparat valorile obținute cu cele din cazul paladiului (Pd) cristalin. S-a constatat că atît timpul de viață cît și corelarea unghiulară a acestei sticle suferea modificări neînsemnate prin laminarea la rece a sticlei de Pd-Cu-Si. În schimb acestea se modifică foarte mult prin laminarea la rece a Pd cristalin. Curba de corelare unghiulară a Pd cristalin devine mai îngustă prin laminare la rece și intensitatea componentei îngustate crește foarte mult. În plus, s-a constatat că timpul de viață al pozitronilor în Pd cristalin laminat la rece este mai mare decît cel al probelor sticloase. Rezultă, așadar, că prin laminare la rece a sticlelor metalice în acestea nu apar defecte de tipul vacanțelor. De asemenea, studiile au arătat că în sticlele de Pd-Ni-Si iradiate cu electroni de energii de 1 MeV nu apar vacanțe.

Curgerea plastică a sticlelor metalice este însoțită de regrupări ale atomilor, analoage celor care apar în timpul curgerii vîscoase a lichidelor. Pe baza analogiei dintre spectrele de relaxare a sticlelor, atît în stare luminată la rece cît și în stare brută, s-a emis ipoteza că structura sticlelor în benzile de deformare la forfecare este asemănătoare cu structura de tip „congelată" (frozen-in). Aceasta este în bună concordanță

Scanned with OKEN Scanner

cu datele obținute din anihilarea pozitronilor. Se poate conchide că procesele de curgere în sticlele metalice peste temperatura T_s (curgeri viscoase) cît și sub temperatura T_s (curgerea la rece) sînt similare. Curgerea plastică în sticlele metalice ductile este însoțită de o rearanjare a atomilor.

Nu toate sticlele metalice sînt ductile; astfel, ductibilitatea sticlelor pe bază de Fe, Co, Mn, Mo și Cr depinde foarte mult de condițiile de producere a acestora. Aceste sticle devin fragile, prin îmbătrînire, înainte de începerea cristalizării, în timp ce sticlele metalice pe bază de Pt, Pd și Ni rămîn ductile. În cazul sticlelor obținute din aliaje de tipul $X_{0,75}P_{0,16}B_{0,03}Al_{0,03}$ unde X înseamnă Fe, Co, Ni, Cr sau Mo, cele pe bază de Fe sau Co devin fragile în urma decălirii la 500 K timp de 20 h, iar cele pe bază de Ni rămîn ductile. Înlocuirea Fe și Ni prin Cr sau Mo conduce la o creștere a temperaturii T_s (de trecere la starea sticloasă), dar duce la o scădere accentuată a temperaturii de „fragilizare" T_f. De asemenea, prin alierea Fe cu Co sau Ni se constată o scădere a temperaturii T_f. S-a constatat că există o strînsă corelare între constantele elastice, ductilitatea și structura electronică a sticlelor metalice. Sticlele metalice care conțin Fe, Co, Mn și Cr au un modul Young de valoare mare și au tendința de a fi mai fragile decît cele pe bază de Ni, Pd sau Pt. S-a făcut ipoteza că proprietățile caracteristice ale zonei d a atomilor constituenți, joacă un rol important în determinarea valorii constantelor elastice și în formarea proprietăților de ductilitate și fragilitate.

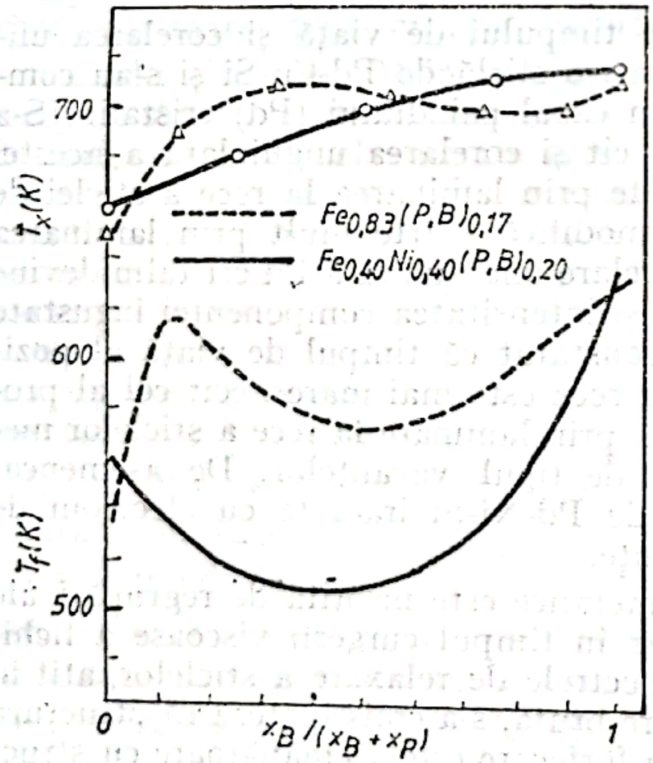


Fig. 11.3

În figura 11.3 se arată dependența temperaturii T_f de fragilizare și a temperaturii de cristalizare T_x de concentrație pentru sticlele $Fe_{0,83}(P, B)_{0,17}$ și $Fe_{0,40}(P, B)_{0,20}$. Din figură se observă că sticlele pe bază de Fe au temperatura T_f mai mare decît cele pe bază de Fe-Ni, dar temperaturile T_x sînt similare. Înlocuind fosforul (P) printr-o cantitate mică de bor (B) (aproximativ 2%), se constată la început o creștere a temperaturii T_f

Scanned with OKEN Scanner

la sticlele pe bază de Fe, de exemplu de la 520 K pentru sticlele $Fe_{0,83}P_{0,17}$ la 600 K pentru sticlele $Fe_{0,83}P_{0,15}B_{0,02}$. Totuși, o creștere în continuare a conținutului în bor (B) conduce la o scădere a temperaturii T_f. Creșterea, la început, a temperaturii T_f se poate datora stabilizării termice puternice a sticlelor obținute din aliaje. La fel adausul de P și B determină o scădere a temperaturii T_f la sticlele Fe-Ni.

Mecanismul detaliat care conduce la fragilizarea sticlelor metalice nu este pe deplin înțeles. Din datele privind dependența de compoziție a fragilității, relaxarea structurală și din tendința de separare a fazelor, se poate totuși trage concluzia că relaxarea structurală, care poate determina fluctuații de structură și compoziție, este responsabilă de faptul că sticlele metalice devin fragile. Deși natura materialelor deformate este înțeleasă calitativ în prezent, nu se cunoaște în detaliu cum se formează zonele de forfecare sau care sînt deosebirile de structură ce există între materialele deformate și cele nedeformate.

Studiile experimentale au arătat că unele sticle atenuează foarte puțin undele acustice. Deoarece plasticitatea este foarte sensibilă la modificări mici ale stării mecanice, ea poate fi folosită la studiul efectelor diferitelor tratamente. De asemenea, relaxarea neelastică poate fi folosită pentru măsurarea unor proprietăți ale sticlei, cum ar fi difuzibilitatea termică.

În sticlele de Pd-Si-Ag s-au observat valori foarte mici ale atenuării undelor longitudinale. În cazul sticlelor de tipul $Pd_{0,8}Si_{0,16}Ag_{0,04}$ s-a determinat o atenuare de 0,06 dB/μs la 100 MHz a undelor longitudinale, valoare care este de același ordin de mărime cu cea observată în siliciu topit. Dependența de frecvență a atenuării în domeniul de frecvențe 50—500 MHz este descrisă de o lege pătratică (atenuarea $\sim\nu^2$) O astfel de lege arată că sticlele de acest tip sînt convenabile pentru aplicații la liniile de întîrziere și filtrele acustice.

Coeficientul de difuzie D al unor sticle sub formă de folii este determinat de o lege de forma

$$D = \frac{2}{\pi} d^2 f_0 \qquad (11.2)$$

unde d este grosimea foliei, iar f_0 este frecvența la care apare maximul atenuării undelor elastice. S-a constatat că în cazul sticlelor de Pd-Si coeficientul D este de aproximativ 5 ori mai mic decît în cazul aliajului cristalizat.

Sticlele metalice vor avea aplicații tehnologice mult mai mari decît metalele obișnuite, dată fiind plasticitatea lor mult mai mare. De exemplu, o bară subțire de sticlă obișnuită se rupe la o încărcare

Scanned with OKEN Scanner

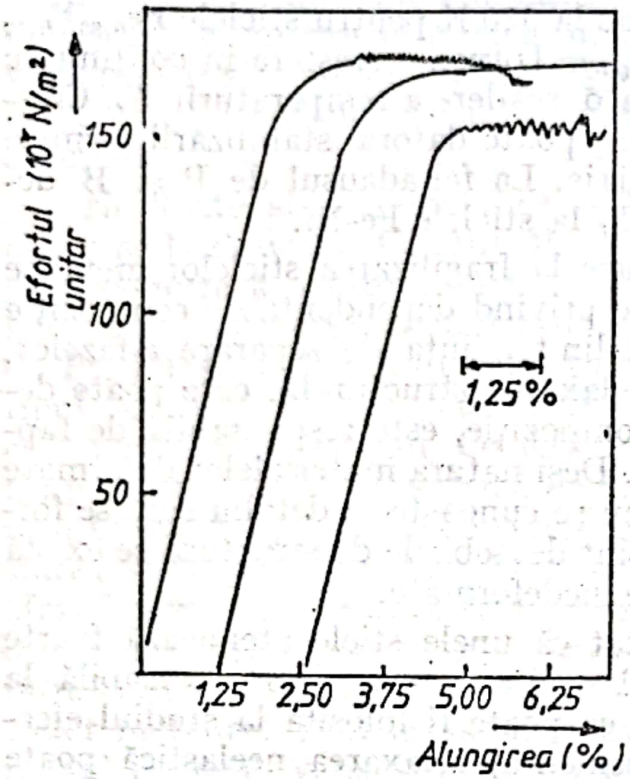


Fig. 11.4

de încovoiere de 1%, în timp ce un fir de sticlă metalică poate fi încovoiat plastic la o încărcare mai mare de 50%. Benzile de sticlă metalică pot fi ușor îndoite fără a se rupe și rezistă la eforturi de aproximativ $1{,}75 \cdot 10^9$ N/m². În figura 11.4 se arată comportarea plastică a sticlelor metalice de $Pd_{0.78}\ Si_{0,16}Cu_{0,06}$. Curbele din figură arată că aceste sticle rezistă la eforturi de $1{,}5 \cdot 10^9$ N/m². Curgerea este uniformă la temperaturi joase (213 K și 146 K), dar devine în salturi la temperaturi mari (356 K). Aceste salturi arată că mecanismul de curgere este eterogen. Deoarece viteza de curgere depinde foarte mult de efortul aplicat și foarte puțin de temperatură, rezultă că curgerea este activată în special de efortul aplicat și numai într-o mică măsură de temperatură.

Mecanismul eterogen de curgere plastică în sticlele metalice a fost confirmat prin observarea unor deplasări în trepte a suprafeței deformate plastic. Aceste deplasări au de regulă valori cuprinse între 1—10 μm. Deoarece curgerea plastică în sticlele metalice este eterogenă și neliniară, ea nu poate fi descrisă pe baza vîscozității macroscopice. Pentru a descrie o astfel de comportare trebuie să se considere parametri ce descriu starea internă a materialului ca o funcție de efort, timp și temperatură. Cîteva caracteristici ale sticlelor arată că curgerea plastică este determinată de mișcarea dislocațiilor în sticlele metalice. În primul rînd suprafața prezintă zone de forfecare ce se termină adesea în interiorul materialului. O astfel de zonă constituie o linie Volterra de dislocație unde cîmpul de deplasare a materialului se modifică de la starea cu forfecare la cea fără forfecare. În al doilea rînd, curbele de deformare în salturi arată că fronturile de forfecare se propagă prin material, determinînd comprimări bruște și prin aceasta realizînd relaxarea tensiunii produse de încărcare. Cînd frontul de forfecare a traversat complet materialul, încărcarea începe să se ridice și acest lucru are loc pînă ce se formează un alt front care începe să se propage prin material. O astfel de propagare reprezintă pur și simplu un grup de dislocații în

Scanned with OKEN Scanner

mișcare. În sfîrșit, atunci cînd se aplică un efort unei sticle metalice, viteza de alungire nu atinge valoarea staționară instantaneu. Apare un decalaj care descrește cu creșterea efortului aplicat. O astfel de comportare poate fi explicată în funcție de viteza relativă de creare și uzare prin frecare a dislocațiilor.

În cazul unei deformări unidimensionale, efortul unitar are expresia

$$\sigma = \left(\frac{8\pi\varepsilon^2}{1+\alpha}\right)E \qquad (11.3)$$

unde E este modulul de elasticitate longitudinal, ε alungirea relativă și $\alpha = 3E/4G$, G fiind modulul de forfecare. Considerînd alungiri relative de 0,04—0,06 care se constată în practică și luînd valorile pentru E și G corespunzătoare materialului considerat se poate determina, cu (11.3), valoarea lui σ. Pentru sticla de $Pd_{0.80}Si_{0,20}$ se găsește valoarea $1{,}48 \cdot 10^9$ N/m², în bună concordanță cu valoarea experimentală $1{,}5 \times \times 10^9$ N/m². Efortul de rupere a sticlelor metalice este relativ mare. La temperatura camerei, ruperea apare la eforturi unitare egale cu aproximativ 2% din modulul Young și crește cu descreșterea temperaturii.

Sticlele metalice se numără printre materialele cele mai rezistente cunoscute în tehnică. Rezistența lor mecanică însă este mult diminuată de prezența defectelor cum ar fi bule de gaz, impurități nemetalice, particule metalice străine, defecte de suprafață. Eliminarea acestora și descoperirea unor noi compoziții de sticle metalice, va conduce la creșterea substanțială a rezistenței lor.

Deoarece unele sticle metalice sînt maleabile și au rezistență mare, firele din aceste materiale pot fi folosite pentru inserții în anvelopele de automobile, curelele de transmisie, tuburile pentru presiuni mari etc. Alte sticle prezintă rezistență și duritate mare și din ele se pot realiza dispozitive de tăiat. Avînd o atenuare a undelor acustice mică, sticlele metalice se pot folosi pentru a construi linii de întîrziere și oscilatori mecanici.

11.4. PROPRIETĂȚI MAGNETICE ALE STICLELOR METALICE

Feromagnetismul sticlelor metalice a fost descoperit cu aproximativ 15 ani în urmă, dar studiul lui efectiv și realizarea unor dispozitive practice nu s-au putut realiza decît recent, după ce s-au obținut benzi uniforme din acestea. Primul material la care s-a constatat proprietatea

Scanned with OKEN Scanner

de feromagnetism (în anul 1966) a fost sticla de Pd-Si la care Pd a fost substituit în anumite proporții prin Co și Fe, de exemplu $Pd_{0,68}Co_{0,12}Si_{0,20}$ și $Pd_{0,75}Fe_{0,05}Si_{0,20}$. Apoi s-a descoperit această proprietate și la sticlele de tipul $Fe_{0,83}P_{0,10}C_{0,07}$.

Studiile efectuate arată că sticlele metalice feromagnetice sînt materiale magnetice moi, adică benzile și firele realizate din acestea se magnetizează și demagnetizează ușor. Ușurința magnetizării și demagnetizării se datorește, probabil, structurii omogene a sticlelor metalice.

Magnetizarea de saturație a unei sticle metalice depinde de concentrația atît a atomilor magnetici (ca de exemplu fierul și cobaltul), cît și a celor nemagnetici. Momentul magnetic pe atom este ceva mai mic în cazul sticlelor metalice decît la metalele cristaline. De exemplu, în cazul fierului pur, cristalin, corespund 2,22 magnetoni Bohr pe atom, în timp ce la o sticlă metalică pe bază de fier, de exemplu $Fe_{0,80}P_{0,13}C_{0,07}$ corespund 2,10 magnetoni pe atom. În tabelul 11.2 sînt date cîteva din

Tabelul 11.2

Compoziția	Temperatura Curie (K)	Numărul de magnetoni Bohr pe atomul de Co
Co_{100}	1 400	1,70
$Co_{81}P_{19}$	750	1,28
$Co_{80}P_{20}$	720	1,36
$Co_{78}P_{22}$	620	1,18
$Co_{76}P_{24}$	550	1,15

caracteristicile magnetice ale sticlelor metalice de tipul Co-P., pentru diferite concentrații ale cobaltului. Se constată că adăugarea fosforului la cobalt determină o descreștere atît a momentului magnetic pe atomul de cobalt cît și a temperaturii Curie.

Momentele magnetice ale atomilor de fier pot fi reduse prin adaos de mangan sau nichel, exact ca și în cazul aliajelor cristaline. De exemplu, în aliajul de $Fe_{0,75}P_{0,15}C_{0,10}$ amorf se constată o valoare de 2,07 magnetoni pe atomul de Fe, iar la $Fe_{0,45}Mn_{0,30}P_{0,15}C_{0,10}$ această valoare este de numai 0,22 magnetoni.

Sticlele metalice de tipul $Pd_{80}Si_{20}$ sînt slab paramagnetice iar cele de tipul $Pd_{78}Si_{16}Cu_6$ sînt diamagnetice. Este important de menționat că există și sticle metalice antiferomagnetice, cum ar fi cele de tipul $Mn_{75}P_{15}C_{10}$. Așadar, sticlele metalice posedă o gamă largă de proprietăți magnetice, ca și materialele cristaline.

Scanned with OKEN Scanner

O consecință a magnetismului sticlelor metalice o constituie faptul că rezistivitatea lor electrică crește foarte mult la temperaturi joase (efectul Kondo). Spre deosebire de cazul metalelor cristaline, valoarea minimă a rezistivității sticlelor metalice apare sub temperatura de ordonare magnetică. La materialele paramagnetice policristaline creșterea rezistenței la temperaturi joase se datorește, probabil, reorientării spinilor electronilor de conducție la împrăștierea (difuzia) lor prin material. Sub temperatura de ordonare nu se va produce un astfel de mecanism de împrăștiere dată fiind cuplarea puternică a spinilor. Probabil că în acest domeniu operează un alt mecanism.

La sticlele de tipul $(Fe\text{-}Co\text{-}Ni)_{75}\,(PBAl)_{25}$ s-a constatat că ele prezintă o magnetostricțiune aproape nulă. Constanta de magnetostricțiune (λ) în sistemul Fe-Co variază de la valoarea $2 \cdot 10^{-5}$ pentru Fe la $-5 \cdot 10^{-6}$ pentru Co. Valoarea lui λ depinde, de asemenea și de celelalte componente ale sticlei.

Un număr mare de proprietăți magnetice au fost descoperite în cazul sticlelor de tipul $Ni_{70}Fe_{40}P_{14}B_6$ și a aliajelor cu constantă λ nulă. În tabelul 11.3 sînt date proprietățile magnetice ale cîtorva sticle me-

Tabelul 11.3

Mărimea fizică	Aliaje cu $\lambda = 0$		$Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$		$Fe_{80}P_{13}C_7$		Supermalloy
	a	b	a	b	a	b	
$4\pi M_s$(kGs)	6,3	6,3	8,3	8,3	14,2	13,6	8,0
B_r(kGs)	2,83	4,47	4,1	7,0	6,0	13,0	6–6,5
H_c(Oe)	0,023	0,013	0,01	0,008	0,08	0,018	0,03
$\mu(\cdot 10^3)$	—	31,9	—	11,5	—	—	8–45

a — Sticle obținute prin metoda tragerii din topitură
b — Sticle călite în cîmp.

talice și pentru aliaje cu $\lambda = 0$; pentru comparație sînt date aceleași proprietăți și pentru permalloy-ul comercial. În acest tabel M_s este magnetizarea de saturație, B_r inducția remanentă, H_c cîmpul coercitiv, iar μ — permeabilitatea în curent alternativ la inducția $B = 0{,}1$ T și frecvența $f = 1000$ Hz.

Au fost întreprinse studii asupra structurii de domenii a sticlelor metalice feromagnetice cu diferite valori ale constantei de magnetostricțiune, cu tratamente termice diferite și obținute prin diferite metode. Modelul de domenii pentru probele obținute prin metoda tragerii din topitură este asemănător cu modelul de curgere din timpul solidificării la aliajele magnetostrictive sau cu $\lambda = 0$. Pentru acestea din urmă, anizotropia indusă nu este determinată de tensiunile interne. Aceasta in-

Scanned with OKEN Scanner

dică prezența unei anizotropii structurale a benzilor de sticle metalice obținute prin tragere din topitură.

Călirea probelor cu un cîmp aplicat longitudinal unei benzi (panglici) de sticlă determină o creștere însemnată a inducției remanente și o descreștere a cîmpului coercitiv. Pe de altă parte, raportul de remanență se reduce în urma călirii probelor cilindrice într-un cîmp magnetic perpendicular pe axa acestora (cum se observă de exemplu în cazul sticlelor Fe-P-C). Rezultă că, spre deosebire de metalele cristaline, la sticlele metalice nu sînt necesari atomi care să producă anizotropia indusă de cîmp. Natura structurală a anizotropiei magnetice ca și variația sa cu temperatura sînt probleme care își așteaptă explicația în cercetările viitoare.

În figura 11.5 sînt arătate curbele de magnetizare ($B-H$) pentru două sticle metalice — $Fe_{75}P_{15}C_{10}$ și $Co_{78}P_{22}$ — și, pentru comparație curbele corespunzătoare stării policristaline cu aceeași compoziție. Din această figură se observă, în primul rînd, că sticlele metalice au o buclă de histerezis foarte îngustă, practic zero, indiferent de compoziția lor. Deci sticlele metalice au pierderi prin histerezis mult mai mici decît metalele cristaline. Buclele de histerezis ale sticlelor metalice se apropie mai mult de forma dreptunghiulară și indică permeabilități mai înalte și cîmpuri coercitive mai joase decît în cazul stării cristaline. În urma călirii sub o ușoară tensionare, se obțin permeabilități mai mari de

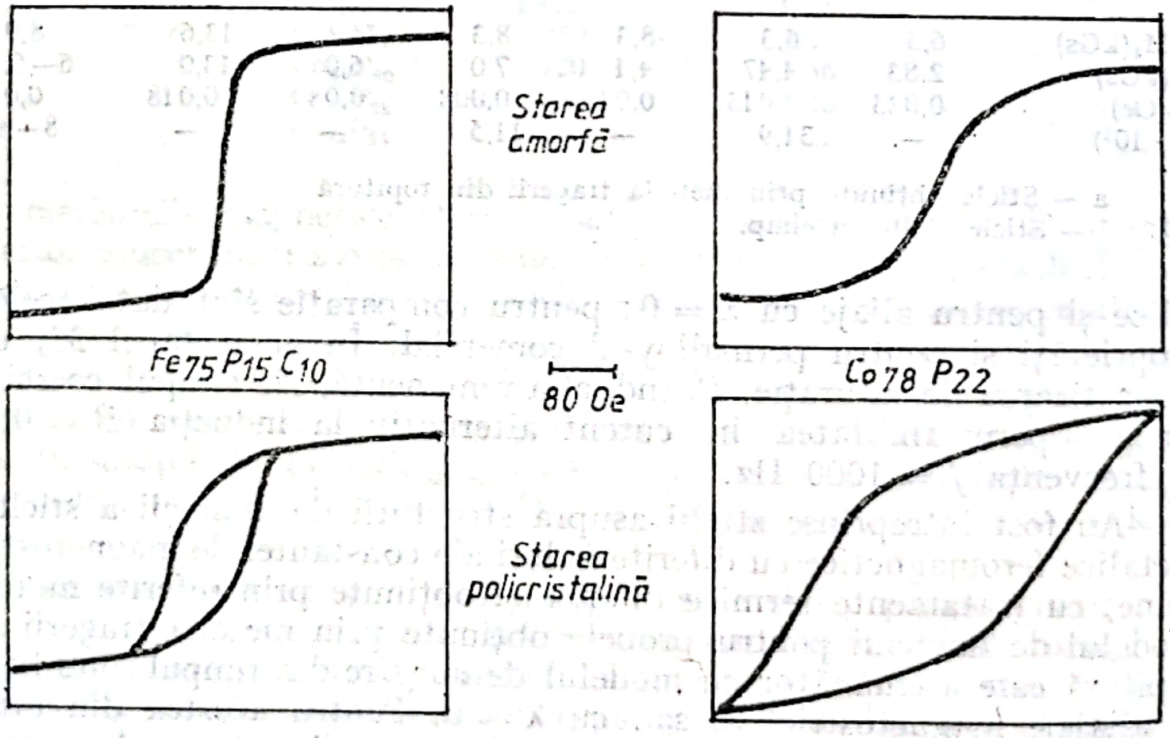


Fig. 11.5

Scanned with OKEN Scanner

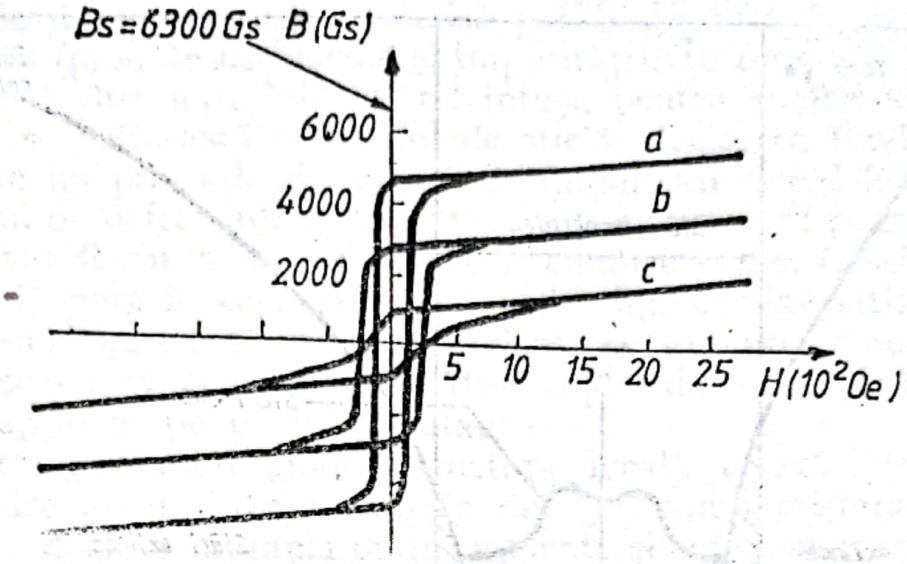


Fig. 11.6

$1{,}1 \cdot 10^6$, cîmpuri coercitive sub 0,007 Oe și un raport de dreptunghiularitate mai mare de 0,99.

Influența tratamentului termic asupra formei buclei histerzis este arătată în fig. 11.6. Se observă că modificări în orientarea anizotropiei au ca rezultat modificări ale magnetizării probelor. Curba (b) corespunde probelor necălite, curba (a) — probelor cilindrice călite în cîmp longitudinal, iar (c) — probelor călite în cîmp magnetic perpendicular. Probele folosite aveau $\lambda = 0$.

Din sticlele metalice, care sînt materiale magnetice moi dar cu rezistență mecanică mare, se pot construi transformatoare, amplificatoare magnetice, capuri de înregistrare magnetică. Avînd bucle de histerezis dreptunghiulare, sticlele metalice magnetice pot fi folosite la construirea de întrerupătoare bistabile și memorii magnetice. Anumite sticle metalice au o magnetostricțiune mare și ca urmare ele se pot folosi la realizarea de traductoare și linii de întîrziere magnetostrictive.

11.5. SEMICONDUCTORI AMORFI

În ultimii ani s-au dezvoltat foarte mult și cercetările asupra teoriei și aplicațiilor semiconductorilor amorfi. Proprietățile electronice ale semiconductorilor amorfi pot fi explicate cu ajutorul modelului dezvoltat de Ph. Anderson, N. Mott și M. Cohen (1971). În cadrul acestui model zonele interzise din cazul semiconductorilor cristalini se înlocuiesc cu *pseudozone interzise*, în care densitatea stărilor este mică,

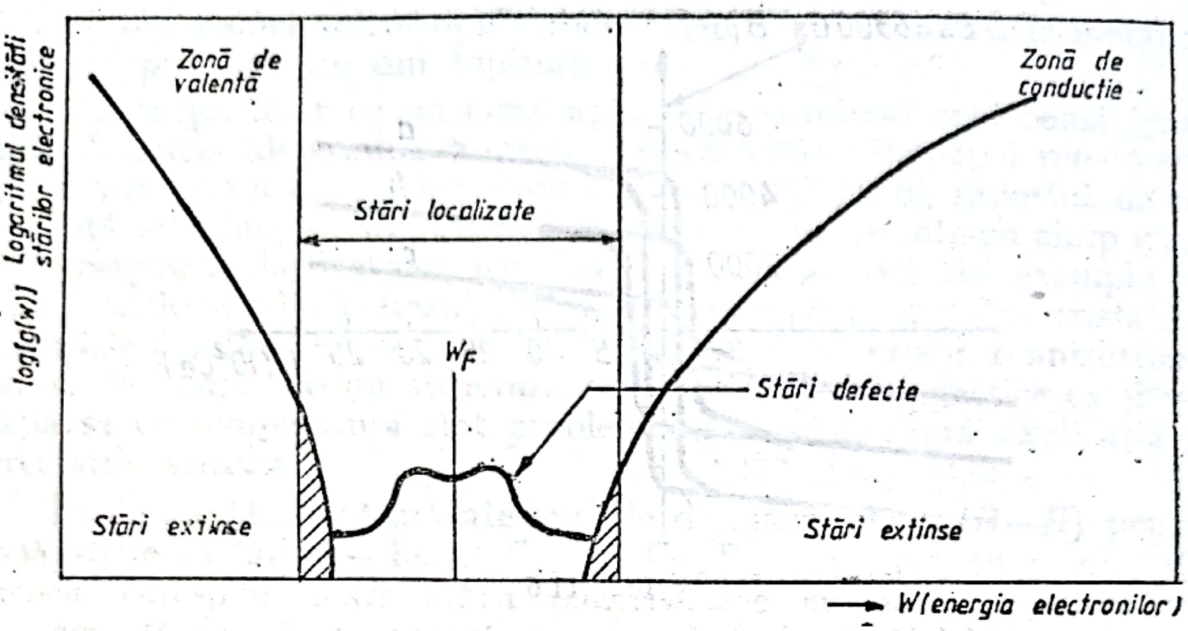


Fig. 11.7

dar nu zero ca la cristale. Funcțiile de undă ale stărilor dintr-o pseudozonă interzisă se extind numai pe distanțe mici, fapt pentru care stările respective sînt considerate localizate. Totuși, chiar și într-un solid amorf pot exista stări extinse (ca în cazul cristalelor), deoarece electronii sînt slab perturbați de fluctuațiile potențialului, care sînt mici în comparație cu energia lor.

Într-un sistem omogen deosebirea între stările localizate și cele extinse este netă, deoarece acestea nu pot exista împreună la aceeași energie (fig. 11.7). Acest model a fost larg acceptat în ultimii ani pentru analiza stărilor electronice în solidele amorfe nemetalice. Stările extinse ale solidelor amorfe au fost studiate prin spectroscopie optică și de fotoemisie, ca și în cazul cristalelor. S-a constatat că solidele amorfe nu prezintă structură fină a spectrelor, caracteristică interacțiunilor cu rază mare de acțiune din cazul cristalelor. În plus, spectrele amorfe nu pot fi considerate ca provenind din lărgirea spectrelor cristalelor corespunzătoare. De exemplu, densitatea stărilor în zona de valență are trei benzi principale la siliciul cristalin și numai două benzi la siliciul amorf (fig. 11.8).

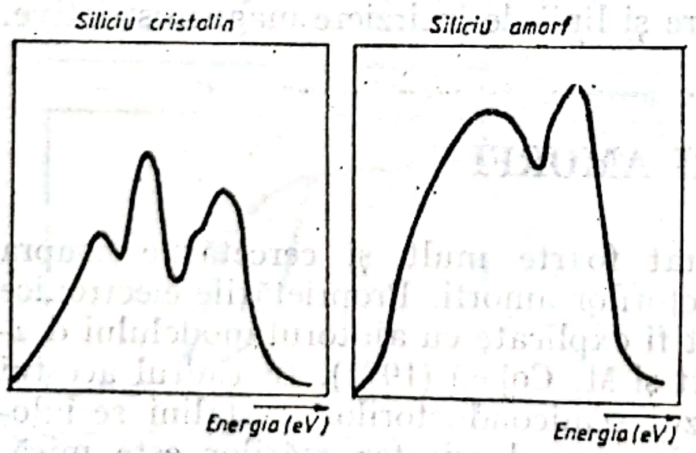


Fig. 11.8

Scanned with OKEN Scanner

Stările din pseudozona interzisă pot fi de două feluri: *intrinsece* și *extrinsece* (produse de defecte și impurități). În prezent nu este prea clară această distincție între stări; totuși, pentru sticlele simple, este posibil să se definească conceptul de sticlă ideală, ca fiind acel solid amorf care nu prezintă nici-un fel de impurități sau defecte. Asupra conceptului de defect într-o sticlă vom reveni ulterior; pentru moment defectele vor fi considerate ca legături chimice rupte. O sticlă ideală este o sticlă pură în care toate legăturile chimice sînt satisfăcute. Un astfel de solid nu există în realitate deoarece structura amorfă implică în mod necesar existența unor legături rupte, dar el va fi acceptat ca o primă aproximație pentru realitate.

Pentru germaniul amorf structura ideală constă dintr-o rețea de tetraedre asemănătoare cu cele din germaniul cristalin, dar ușor deformate, dispuse întîmplător (neordonat) și interconectate între ele. Pe baza unui astfel de model s-a demonstrat matematic existența pseudozonei interzise pentru structurile amorfe precum și a stărilor localizate din această zonă. Aceste stări „intrinseci" din pseudozona interzisă nu constituie o distribuție extinsă, ci ele sînt restrînse la intervale energetice foarte mici ($< 0{,}1$ eV) (fig. 11.7). Ca urmare „crestele" de absorbție ale sticlelor pure (ca de exemplu SiO_2 amorf) pot fi la fel de înguste ca și cele din cazul cristalelor și absorbția în partea inferioară a zonei poate fi foarte mică. Un exemplu în acest sens îl constituie fibrele realizate pentru comunicații optice la care coeficientul de absorbție este mai mic de 10^{-6} cm^{-1} la o lungime de undă de 1 μm (lucru obținut printr-o purificare extrem de atentă).

Rezultatele teoretice obținute cu privire la distribuția stărilor intrinseci conduc la rezultate care nu sînt în totală concordanță cu cele experimentale. Astfel, la germaniu amorf teoria arată existența unei distribuții mai extinse decît se constată experimental. Acest lucru se poate explica prin aceea că structura atomică se poate modifica în timpul formării sticlei, astfel încît energia sistemului electron-ion atinge local un minim. Aceasta se întîmplă dacă intercațiunea eletron-rețea este puternică, cum este de așteptat pentru stările localizate din sticlă. S-a arătat că energia de legătură a electronilor crește atunci cînd rețeaua suferă deformări. Ph. Anderson a arătat că interacțiunea electron-rețea produce o atracție puternică între electroni în sticlele nemetalice, care depășește repulsia coulombiană dintre doi electroni dintr-o stare localizată. Ca urmare, majoritatea stărilor localizate din pseudozona interzisă vor fi dublu ocupate, la fel ca și stările extinse. Corespunzător, acestea nu vor produce semnale de rezonanță electronică de spin sau contribuții paramagnetice la susceptibilitatea magnetică.

Exceptînd stările cele mai apropiate de marginile pseudozonei interzise, stările din interiorul ei se datoresc impurităților sau defectelor.

Scanned with OKEN Scanner

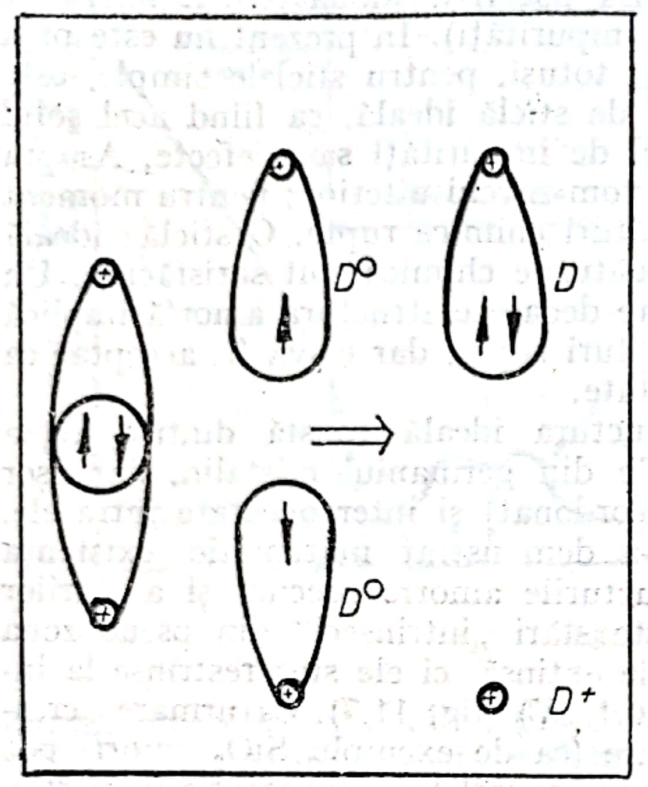


Fig. 11.9

Deşi strucrura electronică a acestor stări este asemănătoare cu cea a cristalelor, ele se comportă diferit în multe procese, deoarece purtătorii de sarcină au mobilităţi mult mai mici în corpurile amorfe decît în cristale.

Cel mai simplu defect îl constituie legătura ruptă; doi electroni cu spini opuşi (⇅) aparţin în egală măsură la cei doi atomi vecini între care se realizează legătura chimică. În anumite configuraţii structurale atomii nu mai sînt capabili să împartă între ei electronii şi ca urmare legătura se rupe. Acest tip de legătură, numit „legătură suspendată", este arătat în dreapta în fig. 11.9. Legătura suspendată este caracteristică atît sticlelor cît şi cristalelor. O legătură suspendată este neutră (D^0) cînd este ocupată de un singur electron; ea poate atrage un electron şi devine încărcată negativ (D^-) sau un gol şi devine încărcată pozitiv (D^+). Stările D^- şi D^+ nu produc rezonanţă electronică de spin.

Straturile subţiri de Ge şi Si obţinute prin evaporare în vid conţin un număr mare de legături suspendate, asociate microgolurilor şi vacanţelor. Ele contribuie la paramagnetismul probei şi produc semnale de rezonanţă electronică de spin care pot fi reduse prin călire sau prin introducerea hidrogenului ai cărei atomi formează legături chimice cu legăturile suspendate. Straturile subţiri de Si amorf obţinute prin descompunerea silanului pur (SiH_4) într-o descărcare în radiofrecvenţă (RF) prezintă un număr mic de stări în pseudozona interzisă şi se apropie deci de sticla ideală. Cercetările intreprinse au arătat că prin introducerea unor impurităţi ca fosforul sau borul în SiH_4, conductibilitatea electrică suferă modificări însemnate ca şi în cazul semiconductorilor cristalini.

Folosind straturi subţiri amorfe de Si dopate cu impurităţi, s-au realizat joncţiuni p—n. Aceste joncţiuni sînt folosite în realizarea de celule fotovoltaice, care transformă energia solară în energie electrică.

O problemă mai dificilă o constituie explicarea apariţiei stărilor în pseudozona interzisă în cazul sticlelor de tipul calcogenurilor cum ar fi cele de Se, As_2S_3, As_2Se_3 şi As_2Te_3. Datele spectroscopice şi cele pri-

Scanned with OKEN Scanner

vind susceptibilitatea magnetică și rezonanța electronică de spin arată că stările din pseudozona interzisă au o concentrație foarte mică. Conchidem deci că sticlele de acest tip se apropie de sticlele ideale. Acest lucru se explică prin aceea că în timpul tragerii lente din topitură a sticlelor, legăturile chimice au timp să se formeze, devenind toate satisfăcute. Este important de subliniat că sticlele de tipul calcogenurilor prezintă o bună conductibilitate în curent alternativ și nu-și schimbă tipul de conducție prin doparea cu impurități.

Prin iluminarea unei sticle amorfe de As_2S_3 cu fotoni de energii corespunzătoare marginei inferioare de absorbție, aceștia generează stări electronice ocupate de cîte un singur electron. Aceste stări determină absorbția sub marginea inferioară și fenomenul de rezonanță electronică de spin. Stările ocupate de cîte un singur electron sînt probabil stări D°. În cazul As_2S_3 și As_2Se_3 se constată fotoluminiscență atît la starea cristalină cît și la cea amorfă, ceea ce indică existența unor defecte asemănătoare în ambele faze. Totuși prezența unor stări ce produc semnale de rezonanță electronică de spin a fost observată numai la starea amorfă (de sticlă).

În ceea ce privește conductibilitatea electrică în semiconductori amorfi, s-au observat două tipuri de conducție diferite. Primul corespunde la conducția cu mobilitate mare prin stările extinse, asemănătoare cu cea din zona de conducție a semiconductorilor obișnuiți. Al doilea corespunde la conducția de mobilitate mică determinată de stările de la mijlocul pseudozonei interzise și de stările de defecte din aceasta, sau la conducția prin polaroni intrinseci.

Dependența de temperatură a conductivității electrice în curent continuu σ are, în cazul sticlelor de tipul calcogenurilor, o formă asemănătoare cu cea din cazul semiconductorilor cristalini intrinseci:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta W_a/2kT} \tag{11.4}$$

unde ΔW_a este energia de activare (lărgimea pseudozonei interzise). Această formulă sugerează ideia că conductibilitatea în aceste sticle se realizează prin intermediul stărilor extinse. Totuși, datele experimentale privind conductibilitatea electrică, efectele termoelectrice, efectul Hall și fotoconductibilitatea arată că este vorba de un model mai complex. S-a emis ipoteza că, în sticlele calcogenurilor, purtătorii majoritari de sarcină sînt golurile ce formează mici polaroni fixați între atomi.

În cazul straturilor subțiri amorfe de Ge și Si s-a propus următoarea expresie pentru conductivitatea electrică

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(T_0/T)^{1/4}} \tag{11.5}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde T_0 este o constantă ce depinde de densitatea stărilor la nivelul Fermi și de extinderea spațială a funcției de undă electronice.

În cazul corpurilor cristaline mișcarea de vibrație a atomilor componenți se studiază reducînd cristalul la celula unitate, și considerînd valorile vectorului de undă **k** din prima zonă Brillouin. În cazul structurii amorfe acest lucru nu mai este posibil, trecerea la spațiul vectorilor de undă **k** neaducînd nici-un avantaj. În cazul solidelor amorfe nu se cunoaște încă o metodă generală pentru studiul vibrațiilor.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 12

Cristale lichide

12.1. CARACTERISTICI GENERALE

Cristalele lichide reprezintă acele substanțe anizotrope, care se află într-o stare intermediară, situată între starea de cristal solid și cea de lichid. La astfel de substanțe, între faza solidă și faza lichidă pot exista mai multe faze intermediare stabile. Tocmai în aceste faze substanțele respective sînt anizotrope ca și cristalele solide, dar au în același timp și proprietatea de fluiditate ca și lichidele. De aceea, o astfel de fază sau stare se numește *mezofază* sau *stare mezomorfă*. Cele trei stări — solidă, mezomorfă și lichidă — sînt delimitate prin temperaturi de tranziție bine determinate, caracteristice fiecărei substanțe în parte. Temperatura la care un lichid trece în starea mezomorfă se numește *temperatură de limpezire* (T_1), iar temperatura la care o substanță trece din starea mezomorfă în cea solidă se numește *temperatură de solidificare* (T_2).

Se cunosc două metode principale de obținere a cristalelor lichide (adică a stării mezomorfe):

— *prin încălzire* (adică pe cale termică) și cristalele lichide astfel obținute se numesc *termotrope*. Mai exact, este vorba de un proces termic prin care substanța respectivă este adusă la o temperatură cuprinsă între punctul de limpezire și cel de solidificare;

— *prin modificarea concentrației* soluțiilor solid-solvent folosind solvenți cu molecule polare (adică prin liotropie) și cristalele lichide respective se numesf *liotrope*. În acest caz starea mezomorfă (de cristal lichid) apare numai cînd concentrația soluției este cuprinsă între anumite valori caracteristice C_1 și C_2.

Cristalele lichide termotrope au aplicații importante în special în optoelectronică și medicină, iar cele liotrope în biofizică.

Starea de cristal lichid (termotrop sau liotrop) apare numai la anumite substanțe organice, ale căror molecule au o structură de un anumit tip. Anume, moleculele acestor substanțe au formă alungită și prezintă

Scanned with OKEN Scanner

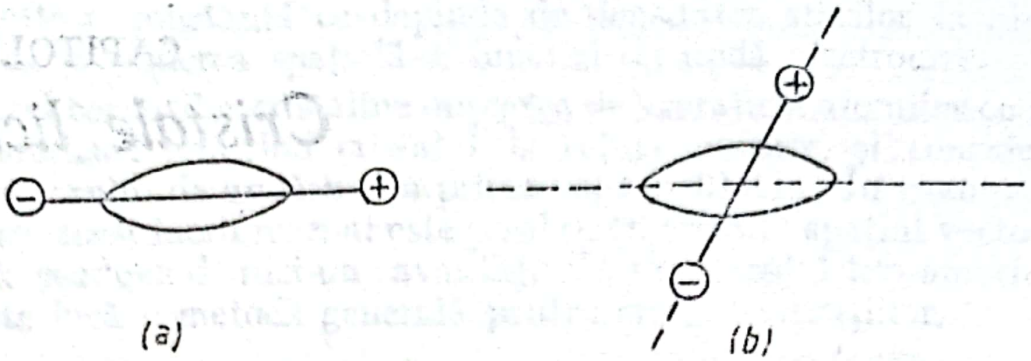


Fig. 12.1

un moment electric dipolar, care poate fi orientat paralel cu axa geometrică (longitudinală) a moleculei (fig. 12.1, a) sau poate avea o orientare diferită (fig. 12.1, b). De regulă moleculele cristalelor lichide conțin două inele de benzen, legate între ele printr-o grupare intermediară, rigidă și două grupări laterale flexibile.

Cînd astfel de substanțe se află la o anumită temperatură (cea de limpezire T_1) ele se mențin în stare lichidă, dar moleculele lor se orientează astfel încît axele lor geometrice să fie paralele. Ca rezultat al acestei ordonări, substanța respectivă devine un cristal lichid, prezentînd o puternică anizotropie în privința multora dintre proprietățile și mărimile ei caracteristice, cum ar fi vîscozitatea, permitivitatea, susceptibilitatea magnetică, conductibilitatea electrică, indicele de refracție etc.

Moleculele unui cristal lichid, deși orientate paralel, nu sînt legate de o poziție medie fixă în spațiu, așa cum se întîmplă în cazul cristalelor solide. Ele se mențin însă în anumite planuri sau straturi. Funcție de această dispunere cristalele lichide termotrope se împart la rîndul lor în trei clase:

— *Nematice*, care prezintă o aranjare paralelă a moleculelor, fără ca să apară o structură stratificată (în straturi). Observate la microscop aceste substanțe apar sub forma unor șiruri asemănătoare cu firele de ață. Faza nematică se caracterizează prin aceea ca axele geometrice ale moleculelor se orientează paralel între ele, de-a lungul unei axe preferențiale care constituie axa optică a cristalului lichid (fig. 12.2). Dar centrele de masă ale moleculelor nu se dispun ordonat, adică în cazul cristalelor nematice nu apare o

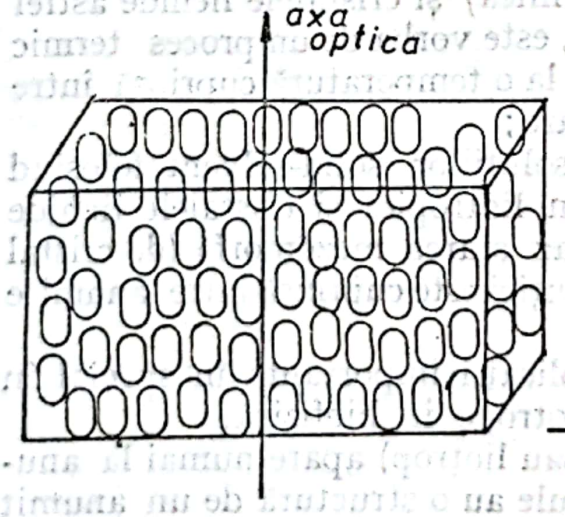


Fig. 12.2

structură stratificată. Moleculele au mobilitate în spațiu, în sensul că se pot roti în jurul axelor geometrice, ceea ce determină fluiditatea cristalului lichid. Capetele moleculelor nu au însă o orientare anume, preferențială, încît cristalele nematice sînt uniaxe din punct de vedere optic.

Direcția de orientare a moleculelor (adică axa optică) poate fi modificată în urma acțiunii diferiților factori externi cum ar fi temperatura, cîmpuri electrice și magnetice, interacțiunile cu pereții incintei în care se află cristalul lichid.

Atunci cînd cristalul lichid se află în domeniul de temperaturi (T_1, T_2) se observă o transparență optică a sa foarte ridicată (aproape 100%); sub temperatura de limpezire (T_1) cristalele nematice au un aspect alb-lăptos;

— *Smectice*, care prezintă o structură stratificată, de formă plană, asemănătoare soluției de săpun, de unde și denumirea dată acestora. La majoritatea cristalelor lichide smectice, centrele de masă ale moleculelor se găsesc în anumite plane dispuse echidistant. Axele longitudinale ale moleculelor sînt paralele între ele și pot fi orientate perpendicular (structură smectică *A*) sau oblic (structură smectică *C*) față de planul din care fac parte. Dacă într-un plan centrele de masă ale moleculelor sînt dispuse ordonat atunci avem *straturi structurate* (fig. 12.3), iar dacă sînt dispuse dezordonat avem *straturi nestructurate* (fig. 12.4). În cazul cristalelor smectice cu straturi structurate moleculele sînt dispuse în straturi ca o rețea bidimensională. Studiile de difracție cu radiații X efectuate pe aceste cristale arată că ele au de fapt o

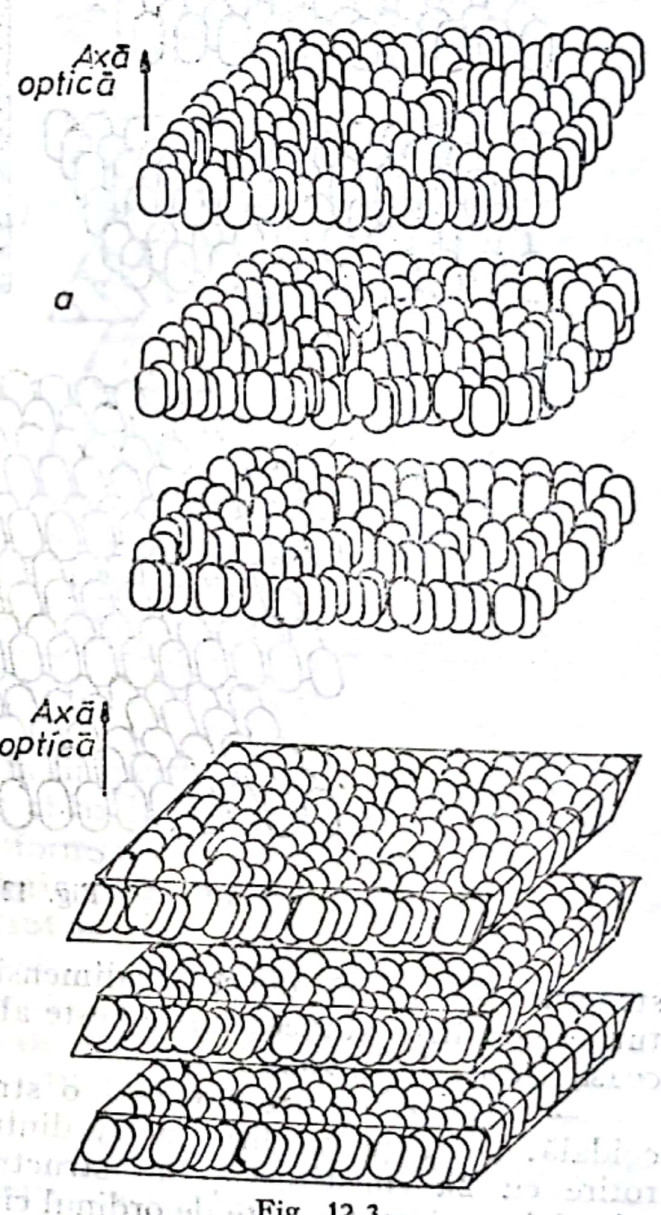


Fig. 12.3

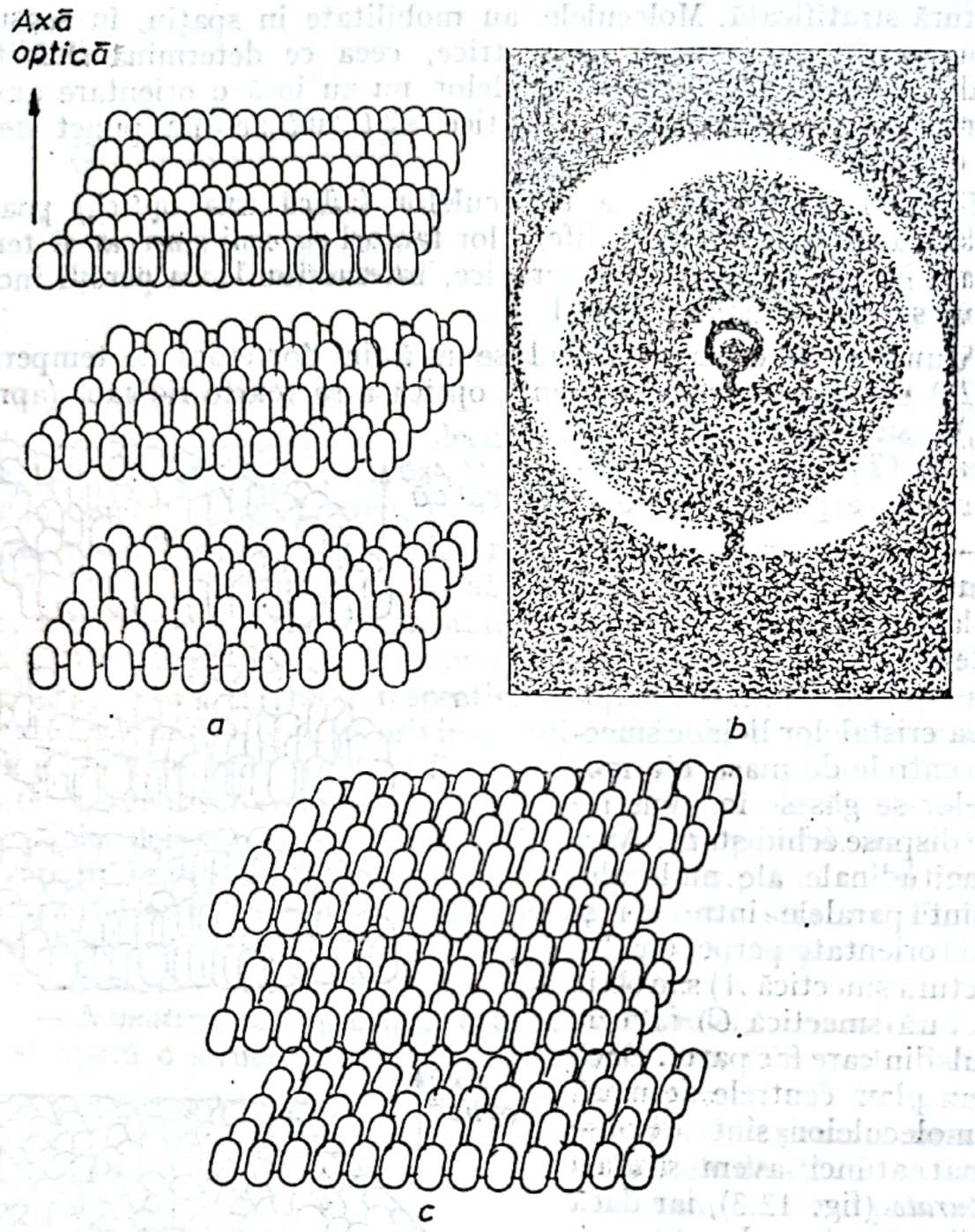


Fig. 12.4

structură apropiată de cea tridimensională a cristalelor solide. Straturile pot însă aluneca unele peste altele, putînd apare o curgere vîscoasă a cristalului lichid.

— *Colesterice*, care prezintă o structură stratificată de formă elicoidală. Distanța pe direcția Oy dintre două plane ce corespund la o rotire cu 2π constituie pasul structurii colesterice respective. Pasul cristalelor colesterice este de ordinul cîtorva microni (μm) și depinde de

Scanned with OKEN Scanner

compoziția chimică, de cîmpurile electrice sau magnetice aplicate acestora. Structura de echilibru a acestor cristale poate fi obținută prin rotirea uniformă a unui cristal nematic în jurul axei *Oy*, dacă acesta a fost orientat inițial în direcția *Ox* (fig. 12.5). Se poate considera că un cristal lichid colesteric este un cristal nematic rotit și invers, un cristal lichid nematic este un cristal colesteric cu pas infinit. Datorită structurii lor elicoidale cristalele colesterice prezintă o serie de proprietăți caracteristice cum ar fi: dicroismul circular, reflexia selectivă a radiațiilor luminoase. Modificarea pasului pe cale termică, electrică sau magnetică conduce la o schimbare accentuată a proprietăților optice ale cristalelor colesterice. Reflexia selectivă depinde mult de temperatură, ceea ce face ca cristalele lichide colesterice să fie folosite ca indicatori de temperatură în diagnosticul medical, în încercările nedistructive ale materialelor sau chiar la realizarea unor ecrane pentru televizoarele în culori, prin transformarea impulsurilor electrice în încălziri locale ale ecranului „colesteric". Este important de remarcat că dacă o moleculă trece dintr-un strat în altul vecin, ca urmare a agitației termice, atunci axa sa longitudinală se rotește pînă ce capătă orientarea moleculelor din noul plan.

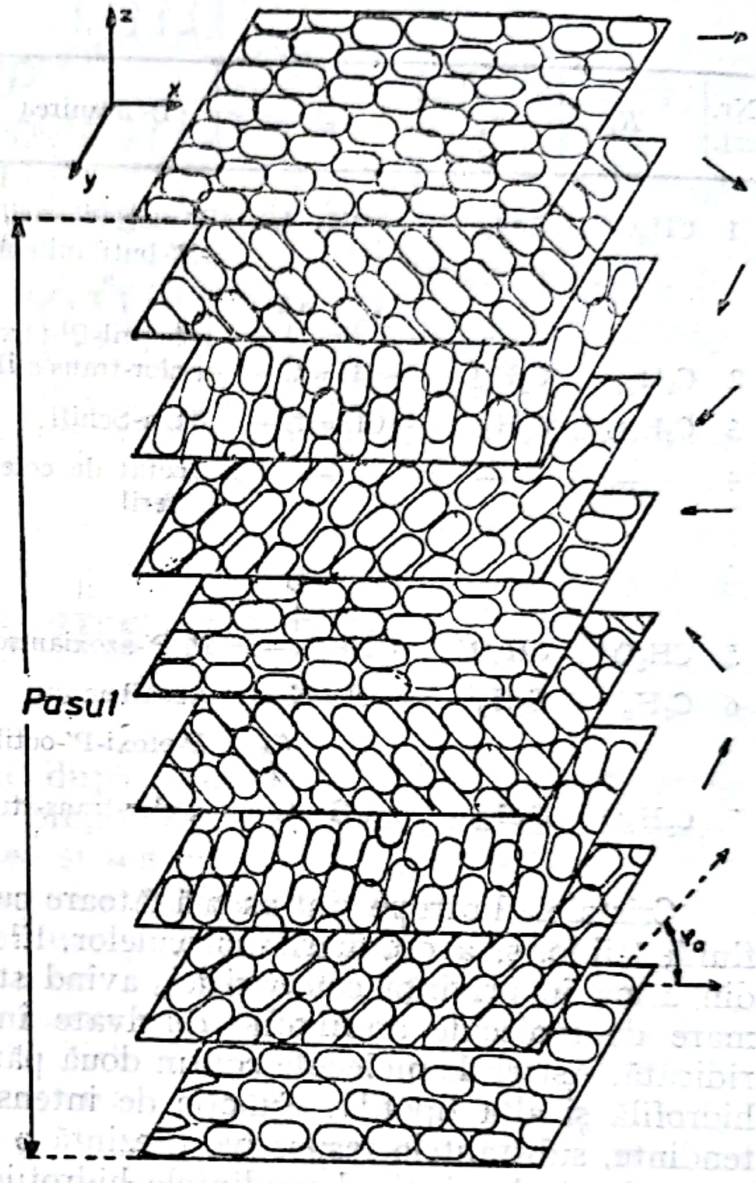


Fig. 12.5

Denumirea de cristale colesterice provine de la colesterol, deoarece pentru prima dată structura colesterică a fost observată la unii esteri ai colesterolului.

În tabelul 12.1 sînt date cîteva exemple de cristale lichide termotrope, împreună cu unele dintre caracteristicile lor mai importante.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 12.1

Nr. crt.	R_1	R_2	X	Denumirea	Simbolul	Temperaturile T_1, T_2	Tipul
1	CH_3O	C_4H_9	$-CH=N-$	P-metoxibenziliden-P′-butilanilină	MBBA	22—47°C	Nematic
2	C_7H_{15}	C_2H_5O	$-CH=C(Cl)-$	P-heptil-P¹-etoxi-α-clor-trans-stilben	HECS	8—59°C	Nematic
3	C_4H_9O	C_2H_5	$-CH=N-$	Baza-Schiff	—	40—51°C	Smectic
4	—	—	—	Acetat de colesteril	AC	111—113°C	Colesteric
5	CH_3O	CH_3O	$-N=N(O)-$	P, P′-azoxianisol	PAA	117—134°C	Nematic
6	C_4H_9	C_4H_9	$-N=N-$	Azoxibenzen	—	12—28°C	Nematic
7	C_2H_5O	C_8H_{17}	$-CH=C(Cl)-$	P-etoxi-P′-octil-α-clor-trans-stilben	EOCS	32—61°C	Nematic

Cristalele liotrope sînt asemănătoare cu cele termotrope în privința fluidității lor și a ordonării moleculelor. Ele se deosebesc însă de acestea din urmă în privința compoziției, avînd structuri ce conțin un număr mare de molecule amfiliofile dizolvate într-un solvent cu polaritate ridicată. Astfel de molecule conțin două părți cu caractere diferite: una hidrofilă și alta lipofilă. Funcție de intensitatea relativă a celor două tendințe, substanțele respective prezintă o solubilitate ce variază între limite foarte largi. Cînd tendințele hidrofile și lipofile sînt puternice și de intensități comparabile se constată că moleculele amfiliofile au o serie de caracteristici remarcabile ca: solubilitate ridicată, formarea stării de cristal lichid etc. Compușii amfilliofili sînt solubili atît în apă (solvenți polari) cît și în hidrocarburi (solvenți nepolari).

Cristalele lichide liotrope sînt la rîndul lor de mai multe tipuri: cu structură *lamelară*, cu structură *cubică*, cu structuraă *hexagonală*, cu structură *hexagonal-compactă* și cu structură *tetragonală*. Dintre acestea, cele cu structuri lamelare prezintă cele mai interesante proprietăți. Cel mai adesea ele se prezintă cu o structură în strat dublu, denumită și structură perfect ordonată. În acest caz moleculele amfiliofile se aranjează în straturi duble, bidimensionale, astfel încît capetele hidrofobe sînt înspre interior fără a fi în contact cu apa, în timp ce capetele

Scanned with OKEN Scanner

hidrofile sînt spre exterior, fiind în contact cu mediul apos (fig. 12.6). Grosimea straturilor duble este de ordinul 30—50 Å, ele fiind separate între ele prin straturi apoase cu grosimea de ordinul 20 Å. Asupra altor tipuri de cristale lichide liotrope nu se va insista în continuare, dat fiind aplicațiile lor mai reduse.

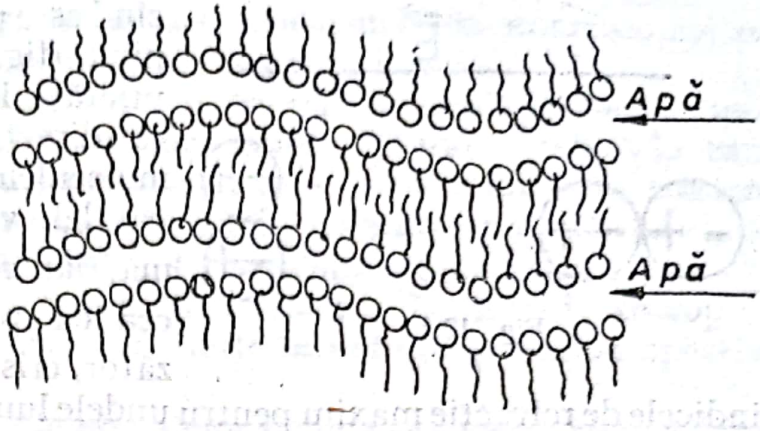


Fig. 12.6

12.2. PROPRIETĂȚI FIZICE ALE CRISTALELOR LICHIDE

Cristalele lichide prezintă, după cum s-a menționat deja, o anizotropie pronunțată a diferitelor proprietăți. În primul rînd, studiile experimentale arată că vîscozitatea și tensiunea superficială variază foarte mult cu direcția în cristal. Astfel s-a constat că vîscozitatea dinamică η scade liniar cu creșterea temperaturii, atît în domeniul $T_1 - T_2$ de stare mezomorfă cît și în afara lui. În punctele T_1 și T_2 vîscozitatea η prezintă variații bruște (discontinuități) (fig. 12.7). În schimb, tensiunea superficială a cristalelor lichide nu prezintă astfel de discontinuități, scăzînd odată cu creșterea temperaturii.

Unele cristale lichide, cum ar fi cele colesterice, prezintă proprietatea de birefringență. Considerînd moleculele alungite formate dintr-o pereche de atomi, sub acțiunea unui cîmp electric **E** (de exemplu, al unei unde luminoase) molecula se polarizează, devenind dipol electric. Acest fenomen apare ca urmare a deplasării centrului sarcinilor negative în raport cu cele pozitive și este cunoscut sub denumirea de polarizare electronică. Dacă axa longitudinală a moleculei este paralelă cu cîmpul electric **E** atunci momentul electric dipolar are valoare maximă, iar

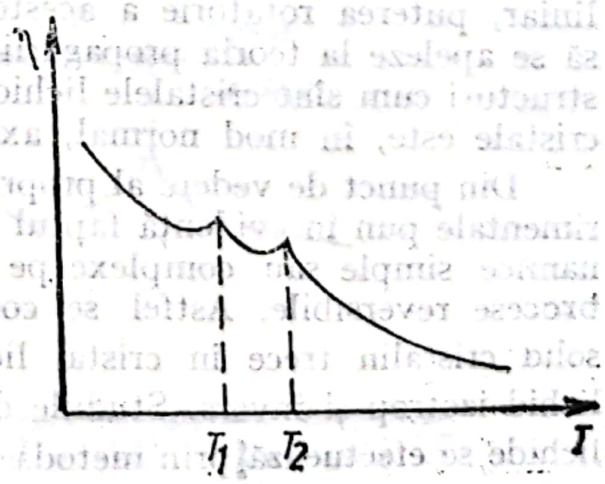


Fig. 12.7

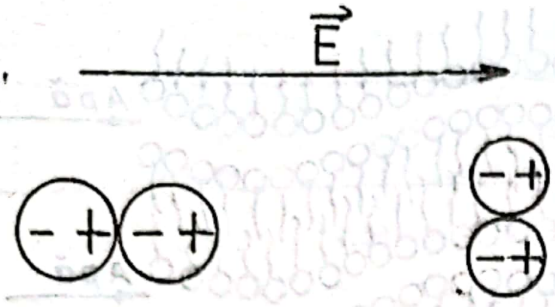


Fig. 12.8

cînd este perpendiculară — valoarea minimă (fig. 12.8). Extinzînd aceste proprietăţi la un cristal lichid, înseamnă că direcţia axelor longitudinale ale moleculelor lor, presupuse orientate paralel, va fi cea cu polarizare maximă, iar cea perpendiculară pe ele — cea cu polarizare minimă. Corespunzător, cristalul lichid respectiv va avea indicele de refracţie maxim pentru undele luminoase al căror vector electric **E** vibrează paralel cu axele longitudinale ale moleculelor şi minimă pe direcţie, perpendiculară la acestea; deci cristalul lichid este birefringent. Cristalele lichide nematice şi smectice se comportă ca şi cristalele uniaxe cu birefringenţă pozitivă, iar cele colesterice ca substanţe optic-active (adică rotesc planul de polarizare a luminii polarizate liniar ce le străbate). Măsurătorile arată că birefringenţa, adică diferenţa $\Delta n = n_e - n_0$ dintre indicii de refracţie al razei ordinare şi al razei extraordinare, are valori mari, pozitive, în cazul cristalelor lichide nematice. Ca urmare aceste cristale lichide prezintă efecte optice vizibile chiar cînd sînt aranjate în straturi subţiri.

Proprietatea de a roti planul de polarizare pe care o au cristalele colesterice se datoreşte structurii elicoidale a acestora. În astfel de structuri moleculele individuale sînt dispuse într-o serie de plane paralele, iar axele longitudinale ale moleculelor din plane succesive formează spirale. Explicaţia fenomenului de rotire a planului de polarizare de către cristalele lichide se bazează tot pe teoria lui Fresnel, ca şi în cazul oricărei substanţe optic active. Pe această bază nu se pot explica însă o serie de proprietăţi optice ale cristalelor lichide cu structură elicoidală, cum ar fi de exemplu reflexia şi transmisia selectivă a luminii polarizate liniar, puterea rotatorie a acestora etc. Pentru explicaţia lor trebuie să se apeleze la teoria propagării undelor electromagnetice în astfel de structuri cum sînt cristalele lichide. Menţionăm că axa optică a acestor cristale este, în mod normal, axa spiralelor.

Din punct de vedere al proprietăţilor termodinamice, studiile experimentale pun în evidenţă faptul că, de regulă, transformările termodinamice simple sau complexe pe care le suferă cristalele lichide sînt procese reversibile. Astfel se constată că, prin încălzire, un anumit solid cristalin trece în cristal lichid (termotrop) şi în continuare în lichid izotrop şi invers. Studiile de transformări de fază ale cristalelor lichide se efectuează prin metoda termografiei, folosindu-se o substanţă etalon la care nu se produc transformări de fază în domeniul de tem-

Scanned with OKEN Scanner

peratură considerat. Se folosesc de asemenea, metoda microscopiei polarizante și metoda transmisiei optice caracteristice.

Cercetările întreprinse pînă acum au pus în evidență două tipuri de transformări de fază ale cristalelor lichide. Primul se referă la cazul cînd o stare de cristal lichid apare atît la creșterea cît și la scăderea temperaturii. Astfel de transformări se numesc *enantiotrope* și faza însăși se numește *enantiotropă*. Al doilea tip corespunde cazului cînd starea de cristal lichid se obține numai prin răcirea lichidului izotrop. În această situație transformarea se numește *monotropă* și faza respectivă, de asemenea, *monotropă*.

Transformările de fază ale cristalelor lichide se produc cu modificări ale proprietăților termodinamice ale acestora. Astfel, căldura molară, prezintă o variație cu temperatura, caracteristică fiecărui tip de cristal lichid în parte. În figură 12.9 se arată această variație pentru cazul unei substanțe care prezintă trei faze smectice diferite și anume pentru esterul DBA. Legat de aceste rezultate, se poate conchide că întrucît transformările de fază ale cristalelor lichide sînt legate de modificări de structură ale acestora, rezultă că astfel de transformări sînt însoțite de modificări ale densității și entalpiei substanțelor respective.

Deosebit de interesante sînt și proprietățile *termo-optice* ale cristalelor lichide. Astfel, cristalele lichide își modifică transparența și culoarea cu temperatura și, de asemenea, puterea rotatorie specifică. Aceasta dă posibilitatea punerii la punct a unor metode de control a modificărilor de structură fie prin observarea directă a culorii obținute prin

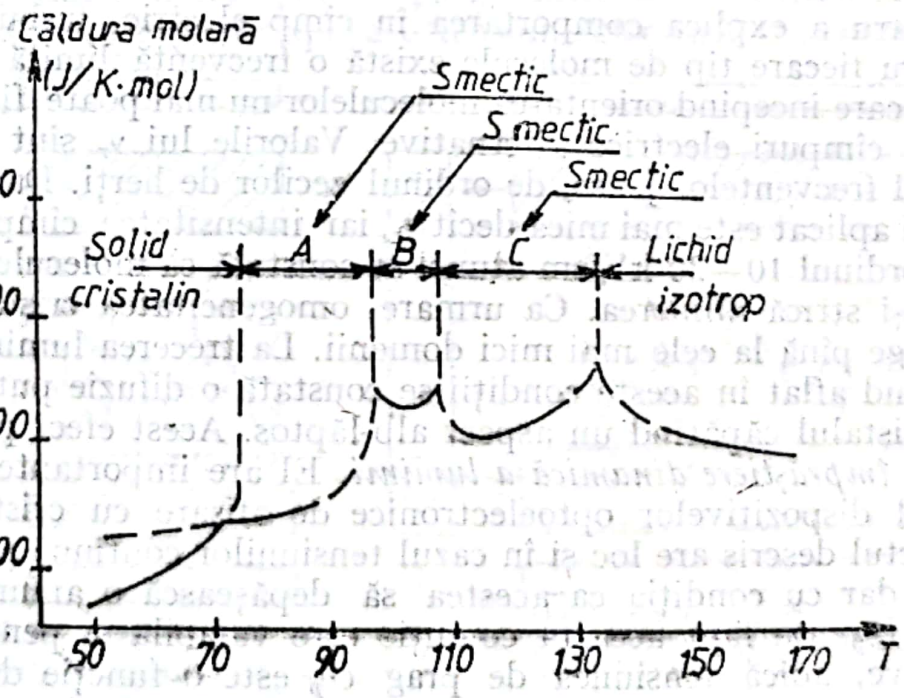


Fig. 12.9

reflexie selectivă a luminii ce cade pe cristalul lichid, fie prin măsurarea puterii rotatorii specifice. Prima dintre aceste metode are dezavantajul că apare un histerezis termic, la variația culorii cu temperatura și necesită un echipament spectroscopic special.

O strînsă corelație există și între proprietățile elastice ale cristalelor lichide și proprietățile lor optice. Dat fiind că la cristalele lichide forțele intermoleculare sînt relativ mici, acestea sînt ușor deformabile din punct de vedere mecanic. Pe cale experimentală s-a stabilit că deformarea structurii ordonate a cristalelor lichide sub acțiunea unor factori externi are loc numai în interiorul volumului ocupat de acestea, dar nu și la interfața dintre perete și lichid.

Din punct de vedere practic, o deosebită importanță o prezintă comportarea cristalelor lichide în cîmpuri electrice externe. Astfel, plasînd un cristal lichid între doi electrozi și aplicînd acestora o tensiune electrică convenabilă, se produc modificări ale proprietăților optice ale cristalului, cum ar fi împrăștierea (difuzia) dinamică a luminii, schimbarea culorii, modularea luminii transmise prin cristal etc. Aceste modificări se obțin, de regulă, la tensiuni electrice joase, de aproximativ 2—8 V și grosimi ale stratului de cristal lichid de ordinul 5—50 μm.

Pentru studiul proprietăților în cîmpuri electrice se folosește un dispozitiv care constă din două plăci de sticlă, pe care se depun electrozi transparenți din SnO_2, In_2O_3 etc. și între care se plasează cristalul lichid studiat. Electrozii sînt dispuși pe partea interioară, în contact direct cu cristalul lichid. Distanța dintre plăci se reglează la grosimea de cristal lichid dorită (între 5 și 50 μm).

Pentru a explica comportarea în cîmp electric, trebuie subliniat că pentru fiecare tip de molecule există o frecvență limită de relaxare ν_r, de la care începînd orientarea moleculelor nu mai poate fi modificată de către cîmpuri electrice alternative. Valorile lui ν_r sînt cuprinse în domeniul frecvențelor joase, de ordinul zecilor de herți. Dacă frecvența cîmpului aplicat este mai mică decît ν_r, iar intensitatea cîmpului electric este de ordinul 10—20 kV/cm atunci se constată că moleculele orientate paralel își strică alinierea. Ca urmare, omogeneitatea cristalului lichid se distruge pînă la cele mai mici domenii. La trecerea luminii prin cristalul lichid aflat în aceste condiții se constată o difuzie puternică a luminii, cristalul căpătînd un aspect alb-lăptos. Acest efect poartă denumirea de *împrăștiere dinamică a luminii*. El are importante aplicații în domeniul dispozitivelor optoelectronice de afișare cu cristale lichide.

Efectul descris are loc și în cazul tensiunilor continue aplicate electrozilor, dar cu condiția ca acestea să depășească o anumită valoare de prag U_p. De fapt această condiție este valabilă și pentru tensiuni alternative, adică tensiunea de prag U_p este o funcție de frecvență. În figura 12.10 se arată graficul dependenței lui U_p de frecvență pentru

Scanned with OKEN Scanner

cazul unui cristal nematic. Frecvența ν_c, corespunzătoare tensiunii de prag infinit de mari, se numește *frecvență de tăiere*.

Studiile experimentale arată că împrăștierea dinamică a luminii apare dacă stratul activ de cristal nematic este suficient de mare (peste 6 μm) iar rezistivitatea electrică suficient de mică (sub $10^{10}\ \Omega \cdot cm$).

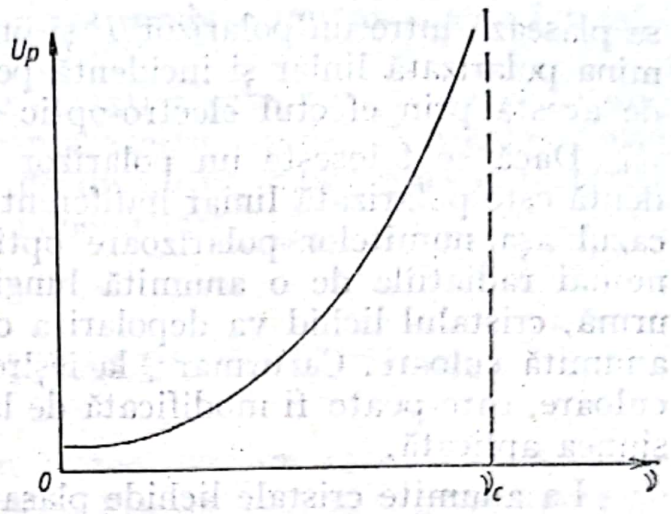


Fig. 12.10

În cazul unor cristale nematice s-a observat fenomenul de împrăștiere dinamică a luminii în cîmpuri electrice alternative de frecvențe înalte. Aici este vorba de oscilații orientaționale ale domeniilor nematice, care determină un efect puternic de împrăștiere a luminii, care prezintă timpi de relaxare mult mai mici ca la împrăștierea dinamică obișnuită.

Pe baza efectelor electro-optice se pot obține diferite culori în cristalele lichide nematice. Aceasta se face prin: depolarizarea luminii ambiante, prin modificarea birefringenței, modificarea orientării moleculelor unor coloranți dicroici în solvenți nematici etc.

Pentru a observa fenomenul de depolarizare a luminii se folosește un strat din cristalul lichid respectiv, plasat între doi electrozi A_1 și A_2 (fig. 12.11) la care se poate aplica o tensiune electrică U. Dispozitivul

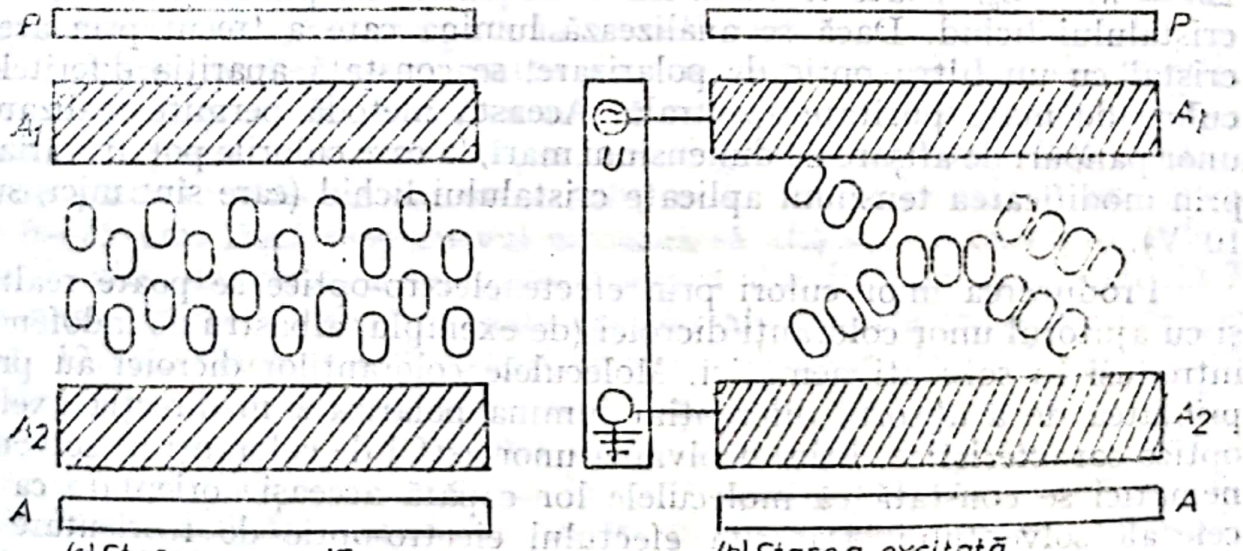


Fig. 12.11

se plasează între un polarizor P și un analizor A, așezați în cruce. Lumina polarizată liniar și incidentă pe cristalul lichid va fi depolarizată de acesta prin efectul electro-optic de împrăștiere dinamică.

Dacă se folosește un polarizor optic neutru, atunci lumina incidentă este polarizată liniar indiferent de lungimea de undă utilizată. În cazul așa numitelor polarizoare optice selective, se polarizează liniar numai radiațiile de o anumită lungime de undă. Pentru acestea din urmă, cristalul lichid va depolariza deci radiația polarizată liniar de o anumită culoare. Ca urmare, la ieșirea din dispozitiv apare o anumită culoare, care poate fi modificată de la roșu spre verde, funcție de tensiunea aplicată.

La anumite cristale lichide plasate în cîmpuri electrice apar efecte electro-optice datorită deformărilor elastice ale acestora sub acțiunea cîmpurilor. S-a constatat că transmisia optică a luminii prin acestea prezintă maxime și minime de interferență bine determinate. Funcție de valoarea defazajului optic, se pot obține culori de interferență variabile, modificînd intensitatea cîmpului electric aplicat. Prin creșterea tensiunii aplicate, începînd de la valoarea de prag U_p în sus, apar mai întîi nuanțe de gri și apoi culorile: galben, oranj, violet, albastru, verde, galben, roșu, etc.

Obținerea de culori se poate realiza și prin modificarea birefringenței unui cristal lichid cu ajutorul cîmpului electric. La trecerea luminii polarizate prin stratul birefringent de cristal lichid se obțin două componente — ordinară și extraordinară, polarizate reciproc perpendicular și avînd indici de refracție diferiți (n_o și n_e). Valoarea birefringenței, $\Delta n = n_e - n_o$, poate fi modificată de către cîmpul electric aplicat cristalului lichid. Dacă se analizează lumina care a trecut prin acest cristal cu un filtru optic de polarizare, se constată apariția diferitelor culori de mare puritate spectrală. Această metodă permite realizarea unor panouri de afișare de dimensiuni mari, la care culorile pot fi variate prin modificarea tensiunii aplicate cristalului lichid (care sînt mici, sub 10 V).

Producerea unor culori prin efecte electro-optice se poate realiza și cu ajutorul unor coloranți dicroici (de exemplu, albastru de indofenol) introduși în solvenți nematici. Moleculele coloranților dicroici au proprietatea de a absorbi diferențiat lumina polarizată în direcția axelor optice caracteristice. Prin dizolvarea unor astfel de coloranți în solvenți nematici se constată că moleculele lor capătă aceeași orientare ca și cele ale solventului. Datorită efectului electro-optic de reorientare a moleculelor dicroice, stratul de cristal lichid capătă o culoare caracteristică, în absența tensiunii electrice. La aplicarea unei tensiuni electrice cristalul lichid devine un mediu dispersiv, căpătînd un aspect alb-lăptos.

Scanned with OKEN Scanner

se plasează între un polarizor P și un analizor A, așezați în cruce. Lumina polarizată liniar și incidentă pe cristalul lichid va fi depolarizată de acesta prin efectul electro-optic de împrăștiere dinamică.

Dacă se folosește un polarizor optic neutru, atunci lumina incidentă este polarizată liniar indiferent de lungimea de undă utilizată. În cazul așa numitelor polarizoare optice selective, se polarizează liniar numai radiațiile de o anumită lungime de undă. Pentru acestea din urmă, cristalul lichid va depolariza deci radiația polarizată liniar de o anumită culoare. Ca urmare, la ieșirea din dispozitiv apare o anumită culoare, care poate fi modificată de la roșu spre verde, funcție de tensiunea aplicată.

La anumite cristale lichide plasate în cîmpuri electrice apar efecte electro-optice datorită deformărilor elastice ale acestora sub acțiunea cîmpurilor. S-a constatat că transmisia optică a luminii prin acestea prezintă maxime și minime de interferență bine determinate. Funcție de valoarea defazajului optic, se pot obține culori de interferență variabile, modificînd intensitatea cîmpului electric aplicat. Prin creșterea tensiunii aplicate, începînd de la valoarea de prag U_p în sus, apar mai întîi nuanțe de gri și apoi culorile: galben, oranj, violet, albastru, verde, galben, roșu, etc.

Obținerea de culori se poate realiza și prin modificarea birefringenței unui cristal lichid cu ajutorul cîmpului electric. La trecerea luminii polarizate prin stratul birefringent de cristal lichid se obțin două componente — ordinară și extraordinară, polarizate reciproc perpendicular și avînd indici de refracție diferiți (n_o și n_e). Valoarea birefringenței, $\Delta n = n_e - n_o$, poate fi modificată de către cîmpul electric aplicat cristalului lichid. Dacă se analizează lumina care a trecut prin acest cristal cu un filtru optic de polarizare, se constată apariția diferitelor culori de mare puritate spectrală. Această metodă permite realizarea unor panouri de afișare de dimensiuni mari, la care culorile pot fi variate prin modificarea tensiunii aplicate cristalului lichid (care sînt mici, sub 10 V).

Producerea unor culori prin efecte electro-optice se poate realiza și cu ajutorul unor coloranți dicroici (de exemplu, albastru de indofenol) introduși în solvenți nematici. Moleculele coloranților dicroici au proprietatea de a absorbi diferențiat lumina polarizată în direcția axelor optice caracteristice. Prin dizolvarea unor astfel de coloranți în solvenți nematici se constată că moleculele lor capătă aceeași orientare ca și cele ale solventului. Datorită efectului electro-optic de reorientare a moleculelor dicroice, stratul de cristal lichid capătă o culoare caracteristică, în absența tensiunii electrice. La aplicarea unei tensiuni electrice cristalul lichid devine un mediu dispersiv, căpătînd un aspect alb-lăptos.

Scanned with OKEN Scanner

Trebuie precizat că fenomenul descris se produce numai pentru lumină polarizată liniar.

Există și unele cristale lichide nematice care apar incolore în absența cîmpului electric, iar în prezența acestuia prezintă o culoare caracteristică. Avantajul unui astfel de dispozitiv de comutare a culorii este că el poate lucra și în lumină nepolarizată.

12.3. APLICAȚII ALE CRISTALELOR LICHIDE

Cristalele lichide au căpătat în prezent o mare aplicabilitate în diferite domenii ale științei și tehnicii. Printre cele mai importante se numără următoarele: afișarea diferitelor informații, indicarea cîmpurilor de temperaturi, obținerea de imagini color, modificarea coerenței fasciculelor laser, studiul membranelor biologice, studiul celulelor vii, termografia pielii și diagnosticarea unor boli etc.

În cele ce urmează se vor prezenta cîteva dintre aplicațiile mai importante ale cristalelor lichide.

O primă aplicație se referă la afișarea informațiilor cu ajutorul cristalelor lichide.

Un dispozitiv opto-electronic de afișare transformă semnalele electrice în semnale luminoase sau modulează lumina ce cade pe un cristal lichid. Acesta din urmă nu emite lumină, ci dispersează doar lumina din mediul ambiant. Consumul de energie la astfel de dispozitive este foarte redus, cea mai mare parte din energia necesară fiind consumată de sistemul de comandă. Astfel, puterea de intrare pe unitatea de suprafață este de 100 $\mu W/cm^2$ pînă la 10 mW/cm^2.

Pentru a realiza un dispozitiv de afișare cu cristale lichide, se utilizează două plăci de sticlă, cu rol de suporți, pe care se depun electrozi transparenți, în strat subțire, avînd geometria dorită (fig. 12.12). Între plăci se plasează un strat subțire de cristal lichid cu grosimea de 6—25 μm. Dacă dispozitivul urmează să afișeze, de exemplu, informații alfa numerice atunci placa suport din față se compune din 7 segmente (sau 16), cu terminale individuale plasate în partea de jos (fig. 12.12). Placa suport din spate are un singur electrod, care poate fi depus pe toată suprafața acesteia sau poate avea o formă ce corcspunde cu geometria electrodului de pe placa din față. Acest electrod are, de asemenea, un terminal în partea de jos a plăcii din spate. Plăcile de sticlă trebuie să fie perfect plane și bine curățite. Dacă nu se asigură aceste condiții atunci nu se obține o orientare uniformă a stratului de cristal lichid și efectele electro-optice nu vor fi uniforme pe întreaga suprafață a dispozitivului.

Scanned with OKEN Scanner

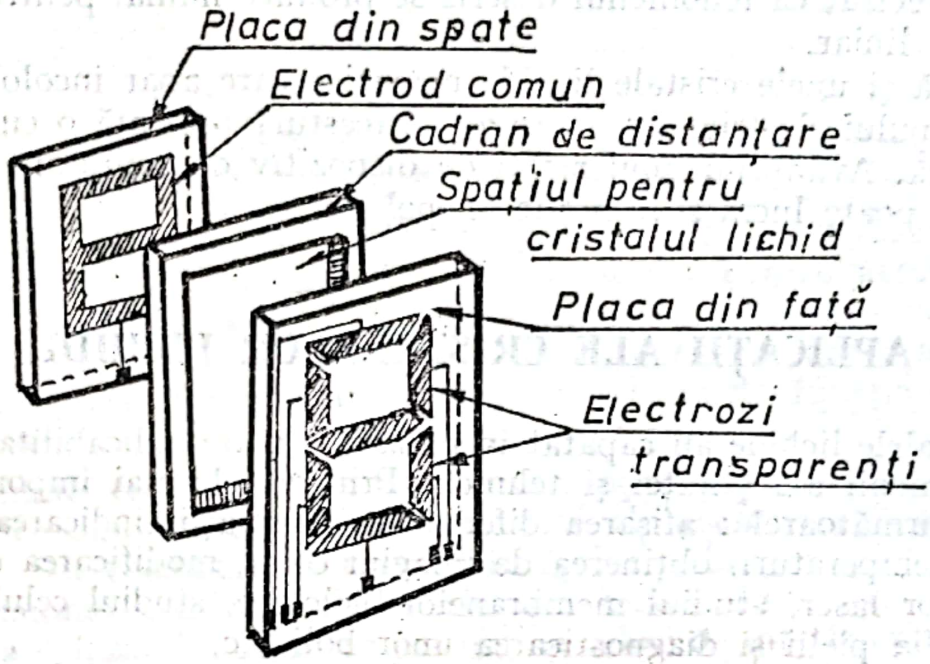


Fig. 12.12

Pentru obținerea electrozilor transparenți se folosesc materiale ca: bioxid de staniu (SnO_2), trioxid de indiu (In_2O_3) sau aliaje ale acestora. Ele se depun pe suporții de sticlă prin evaporare în vid, pe cale chimică, etc. Bioxidul de staniu prezintă o bună aderență la sticlă, iar rezistivitatea sa electrică este de ordinul $10^2—10^3$ Ω/cm^2. Pentru îmbunătățirea acestor calități se adaugă triclorură de stibiu în timpul obținerii straturilor.

Distanța dintre cele două plăci de sticlă cu electrozi se menține fixă, la valoarea dorită, cu ajutorul unui cadru de distanțare, realizat din folii de teflon sau poliester de grosime dorită (6—25 μm). Pentru producerea la scară industrială acest procedeu este însă complicat și de aceea pe marginea plăcilor se așează un strat continuu de material care joacă rolul de distanțor. Sistemul se ermetizează cu rășină epoxidică sau, dacă se folosește un distanțor metalic, prin cositorire. În alte cazuri acest lucru se face prin sudare cu sticlă cu punct de topire mai coborît decît al sticlei din care sînt construite plăcile suport.

Pentru iluminarea afișajului trebuie să se folosească o sursă de lumină plasată corespunzător. Această iluminare se poate face fie prin transmisie, fie prin reflexie. În cazul iluminării prin transmisie se plasează o sursă de lumină în spatele afișajului respectiv (fig. 12.13), în așa fel încît razele de lumină să nu ajungă direct la ochiul observatorului. În spatele dispozitivului de afișare se plasează o suprafață neagră pe

Scanned with OKEN Scanner

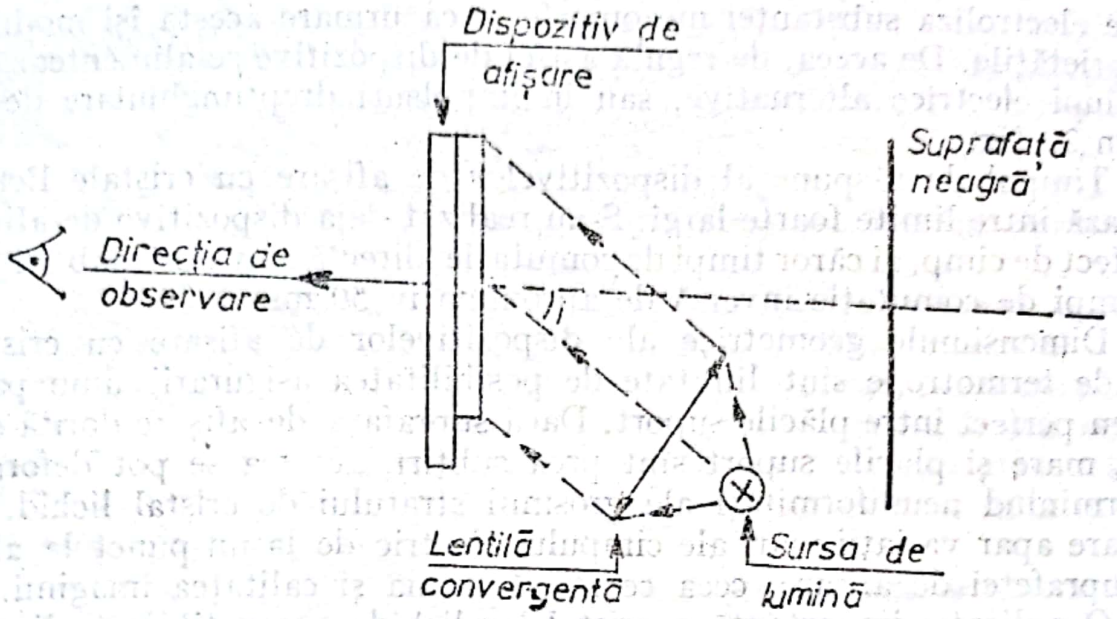


Fig. 12.13

care să se distingă mai clar segmentele ce dispersează lumina provenită de la sursa de lumină.

O caracteristică de bază a unui dispozitiv de afișare cu cristal lichid o constituie *contrastul imaginii*. Acesta se definește ca raportul dintre intensitatea luminii dispersate de un segment cînd este supus excitării cu tensiune electrică (semnal) și intensitatea luminii primite de la același segment cînd acesta nu este excitat electric. Trebuie menționat că contrastul unui dispozitiv de afișare crește pe măsură ce unghiul de incidență al razelor de lumină se micșorează. În practică se folosesc așa numitele „filtre jaluzea", care lasă să treacă numai razele de lumină ce cad pe dispozitiv sub un anumit unghi de incidență i (fig. 12.13).

Dispozitivele optoelectronice de afișare care lucrează prin reflexie nu necesită o sursă proprie de lumină, deoarece în acest caz se folosește lumina mediului înconjurător. Pentru a îmbunătăți calitatea imaginii se plasează în spatele dispozitivului folii retroreflectătoare, care sînt realizate din microsfere din sticlă și au proprietatea de a reflecta orice rază de lumină într-o aceeași direcție.

În prezent se realizează obișnuit dispozitive de afișare cu cristale lichide termotrope (pentru ceasuri de mînă și minicalculatoare, de exemplu), care lucrează într-un domeniu de temperaturi cuprins între 0 și +60°C. Acest domeniu a fost extins recent de la —26°C pînă la +75°C.

Durata de funcționare a unui dispozitiv optoelectronic cu cristal lichid este determinată esențial de tipul tensiunii de alimentare a electrozilor: alternativă sau continuă. În acest din urmă caz se poate pro-

Scanned with OKEN Scanner

duce electroliza substanței mezomorfe și ca urmare acesta își modifică proprietățile. De aceea, de regulă astfel de dispozitive se alimentează cu tensiuni electrice alternative, sau în impulsuri dreptunghiulare de cel puțin 20 Hz.

Timpul de răspuns al dispozitivelor de afișare cu cristale lichide variază între limite foarte largi. S-au realizat deja dispozitive de afișare cu efect de cîmp, ai căror timpi de comutație directă au valori sub 1 ms și timpi de comutație inversă de aproximativ 50 ms.

Dimensiunile geometrice ale dispozitivelor de afișare cu cristale lichide termotrope sînt limitate de posibilitatea asigurării unui paralelism perfect între plăcile suport. Dacă suprafața de afișare dorită este prea mare și plăcile suport sînt prea subțiri, acestea se pot deforma, determinînd neuniformități ale grosimii stratului de cristal lichid. Ca urmare apar variații mari ale cîmpului electric de la un punct la altul al suprafeței de afișare, ceea ce strică forma și calitatea imaginii.

O aplicație importantă a cristalelor lichide o constituie realizarea unor sisteme de afișaj color. Metoda se bazează pe proprietatea pe care o au unele cristale lichide de a prezenta o dependență a coeficientului de transmisie a luminii incidente de tensiunea aplicată între electrozii între care acestea sînt plasate. Peste tensiunea de prag un astfel de sistem se prezintă ca un filtru optic, în sensul că unele lungimi de undă sînt mai puternic atenuate iar altele mai puțin. Ca urmare cristalul lichid capătă o anumită culoare care poate fi variată, între limite largi, cu ajutorul cîmpului electric. Același efect de colorare a cristalelor lichide rezultă și prin folosirea unor coloranți dicroici introduși în cristale lichide. După cum s-a precizat anterior, spectrul de absorbție al moleculelor de colorant depinde de orientarea acestora față de direcția de polarizare a luminii incidente. Modificînd intensitatea cîmpului electric aplicat, se poate schimba culoarea luminii transmise.

Cristalele lichide sînt folosite pe scară largă în prezent la indicarea cîmpului de temperatură pe anumite obiecte. Metoda constă în următoarele: se focalizează radiația infraroșie emisă de obiectul studiat pe un strat realizat dintr-un material puternic absorbant în infraroșu. Acest strat se dispune în contact termic direct cu un cristal lichid, de regulă colesteric. Culoarea cristalului lichid este funcție de temperatura din diferitele sale puncte, încît distribuția culorii pe suprafața cristalului indică de fapt cîmpul de temperatură al obiectului studiat.

Este evident că aceeași proprietate descrisă anterior stă la baza unor dispozitive de afișaj a unor informații din domeniul infraroșu.

Cristalele lichide colesterice sînt utilizate, de asemenea, la determinarea regimului de curgere (laminară sau turbulență) a fluidelor prin tunele aerodinamice. Studiile experimentale arată că între regiunile de curgere turbulentă și laminară există diferențe de temperatură de

Scanned with OKEN Scanner

pînă la 3°C. Ca urmare, un cristal lichid dispus în strat subțire pe un model aerodinamic va indica prin colorația sa diferitele regiuni de curgere precum și regiunile de trecere dintre acestea. Pe această cale se pot determina caracteristicile de zbor ale avioanelor, efectuînd mai multe fotografii pe modelul realizat în laborator și analizînd distribuția culorilor în diferite regiuni ale acestuia.

În mod analog se pot testa circuitele electronice cu privire la punctele de întrerupere a circuitului sau de supraîncălzire. Cristalul lichid se depune pe suprafața circuitului testat, după care acesta se alimentează la sursa de tensiune corespunzătoare. Funcție de temperatura circuitului în diferitele sale regiuni, cristalul lichid se colorează diferit, indicînd regiunile cu defecte. Această metodă este deosebit de utilă în testarea circuitelor integrate.

Folosind cristale lichide colesterice se poate determina ușor uniformitatea unor materiale laminate. Astfel, pe una din fețe a laminatului se dispune un strat subțire de cristal lichid, iar pe cealaltă parte se realizează o încălzire cît mai uniformă. Dacă laminatul prezintă neuniformități, atunci căldura se transmite prin el diferit de la o regiune la alta. Corespunzător, cristalul lichid se colorează diferit în diferitele sale regiuni, indicînd în acest fel distribuția neuniformităților în laminat.

Gama aplicațiilor cristalelor lichide în tehnică este în continuă creștere, o dată cu punerea în evidență a noi proprietăți fizice ale acestora. Pentru studii mai amănunțite a acestor aplicații cei interesați pot consulta materiale consacrate exclusiv cristalelor lichide.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 13

Metode, dispozitive și instalații pentru determinarea unor proprietăți mecanice, electrice și magnetice ale corpurilor solide

13.1. INTRODUCERE

În numeroasele aplicații practice: la lucrările de laborator didactice sau de cercetare, în industrie la realizarea diferitelor mașini și aparate etc. este necesar să cunoaștem proprietățile mecanice, electrice și magnetice ale materialelor utilizate. Dintre aceste proprietăți interesează în mod deosebit rezistivitatea electrică, permeabilitatea magnetică, inducția remanentă, cîmpul magnetic coercitiv și starea de tensiune a materialelor.

De asemenea diferitele piese sau organe de mașini realizate din materiale metalice, lucrează uneori în condiții destul de vitrege, din care cauză este necesar ca atît la suprafața lor, cît și în interior, aceasta să nu aibă nici un fel de defecte.

În continuare se vor prezenta o serie de metode, dispozitive și instalații cu ajutorul cărora se pot determina unele proprietăți mecanice, electrice și magnetice ale solidelor. De asemenea se prezintă și unele din cele mai utilizate metode de defectoscopie electromagnetică nedestructivă.

13.2. UTILIZAREA FENOMENULUI MOIRÉ ÎN TENSOMETRIE

Fenomenul moiré se obține prin suprapunerea a două rețele de linii sau puncte aplicate pe suprafața de studiat. Atunci cînd cele două rețele nu coincid fie ca orientare, fie ca distanță între liniile sau punctele care le alcătuiesc rezultă franjele moiré. (În limba franceză prin moiré

Scanned with OKEN Scanner

se înțelege un material textil care reflectînd lumina apare colorat în diverse nuanțe și forme.)

Diversele tehnici actuale care utilizează fenomenul moiré se bazează pe fenomenele de difracție și interferență a luminii, pe așa numita interferență geometrică sau mecanică sau pe procedee mixte.

Ca metodă pentru verificarea lentilelor și a sistemelor optice, fenomenul este cunoscut de la Foucault din anul 1859, iar zece ani mai tîrziu Cornu este cel care îl utilizează la studiul microdeplasărilor reușind să determine coeficientul Poisson la o bară supusă la încovoiere pură.

Prima descriere a fenomenului moiré a fost dată în anul 1874 de Lord Rayleigh astfel: „Dacă două copii fotografice, care conțin un același număr de linii drepte pe centimetru, se suprapun, în așa fel încît liniile celor două copii să fie aproape paralele, atunci se formează un sistem de linii paralele (franje moiré) a căror direcție bisectează unghiul dintre direcțiile liniilor inițiale; distanța dintre franje se mărește dacă unghiul dintre liniile de pe cele două copii fotografice se micșorează".

În prezent, datorită progreselor realizate în tehnica fabricării rețelelor de difracție, s-a extins foarte mult utilizarea fenomenului în metrologie și alte domenii.

Utilizarea fenomenului în tensometrie se datorește și faptului că aparatura utilizată este foarte simplă, fiind alcătuită, în principal, dintr-un dispozitiv de solicitare a probei, o rețea opacă sau transparentă martor și un dispozitiv de înregistrare a franjelor care apar prin suprapunerea rețelei deformate peste rețeaua martor.

Dacă două rețele, care au același număr de trăsături pe unitatea de lungime, se suprapun cu liniile puțin înclinate și se privesc în lumina albă difuză, se observă franjele moiré cu ochiul liber.

În tensometrie este mai frecvent utilizată interferența geometrică sau mecanică, fenomenele optice de interferență și difracție putînd fi neglijate. Deci se poate considera că formarea franjelor se datorește modificării distribuției intensității luminii, fenomen analog interferenței optice deoarece regiunile umbrite corespund franjelor de intensitate minimă. În figura 13.1 se prezintă schematic franjele moiré care rezultă prin suprapunerea a două rețele identice înclinate cu un unghi φ și iluminate difuz. Franjele obținute se datoresc numai variației intensității luminii la trecerea prin cele două rețele, sînt echidistante, iar distanța dintre ele crește o dată cu creșterea unghiului.

Cînd rețelele sînt perpendiculare, nu se formează franje, iar dacă rețelele au aceeași constantă franjele vor fi normale la bisectoarea unghiului φ.

Dacă rețelele care se suprapun sînt identice și inițial paralele ($\varphi = 0$), la modificarea constantei uneia dintre ele, datorită unei deformații ex-

Scanned with OKEN Scanner

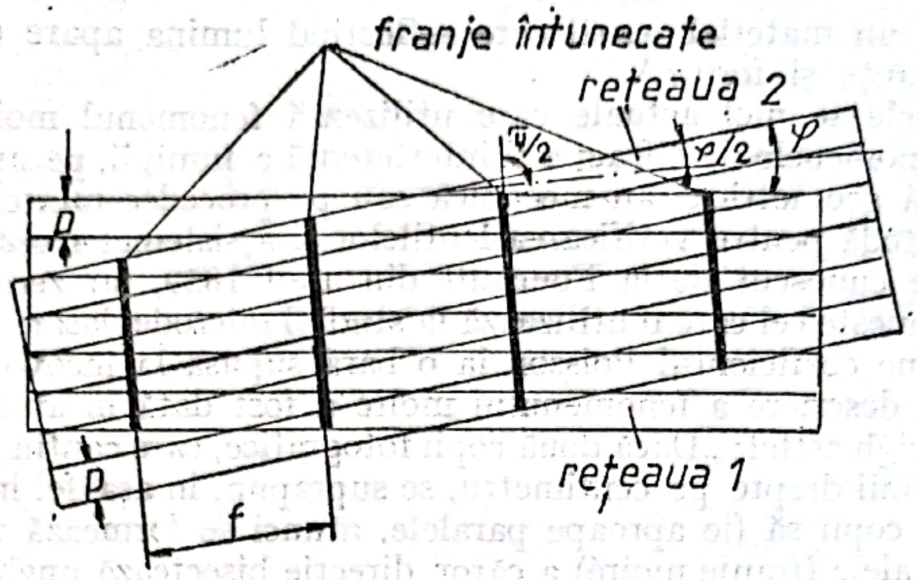


Fig. 13.1

terioare, se vor forma franje moiré. Distanța dintre franje va fi cu atît mai mică, cu cît deformarea este mai mare (fig. 13.1).

Dacă se aplică unei rețele o deformație pe o direcție oblică față de liniile rețelei, efectul ei se materializează prin două componente de translație: una perpendiculară și cealaltă paralelă față de liniile rețelelor. Componenta care produce franje moiré este cea perpendiculară, deoarece componenta paralelă practic nu contribuie cu nimic la figura de interferență.

În figura 13.2 este prezentat schematic tabloul franjelor moiré obținute prin suprapunerea unei rețele avînd trăsături drepte cu o rețea deformată, care înainte de deformare era identică cu prima.

Cînd una din cele două rețele utilizate se deplasează în planul propriu (cealaltă rămînînd fixă față de observator) franjele se deplasează într-o direcție perpendiculară pe trăsăturile rețelei fixe. Numărul franjelor care trec printr-un punct al cîmpului este egal cu numărul trăsăturilor rețelei mobile care trec prin acel punct. În acest mod se poate măsura deplasarea relativă a două elemente ale aceleiași construcții.

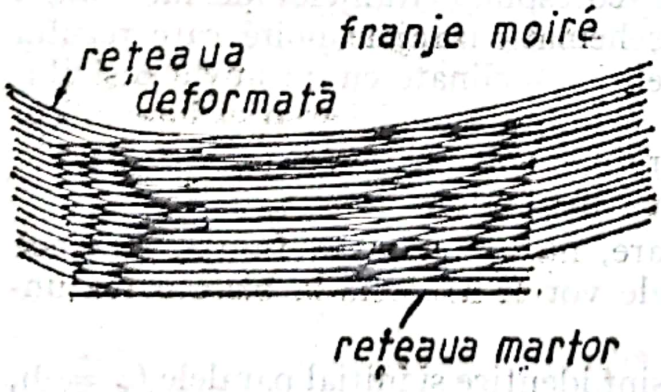


Fig. 13.2

Franjele moiré se mai pot obține și prin proiectarea imaginii unei rețele pe suprafața alteia,

sau prin utilizarea unei rețele transparente în combinație cu una care lucrează prin reflexie.

În general modificările ca direcție și poziție ale franjelor moiré sînt relativ mari în comparație cu deformațiile sau deplasările rețelei care le produce, din care cauză metoda prezintă o mare sensibilitate pentru măsurarea deplasărilor liniare și unghiulare.

Obținerea fenomenului moiré. Pentru utilizarea fenomenului moiré în tensometrie și, în general, în metrologie se consideră că rețelele care se folosesc sînt perfecte, adică posedă linii opace și fante paralele și echidistante.

Fantele se consideră de aceeași lățime, iar coeficientul de transmisie de 50%.

După cum s-a mai arătat, pentru obținerea franjelor moiré se utilizează două rețele: o rețea care nu se deformează sau rețea martor (RM) și o rețea căreia i se aplică solicitările: rețea deformată (RD).

Familia de curbe care corespund rețelei nedeformate se exprimă printr-o relație matematică de forma: $F_1(x, y) = k_1$, iar curbele corespunzătoare rețelei deformate prin relația: $F_2(x, y) = k_2$.

În aceste relații k_1 și k_2 sînt doi parametri de indexare care definesc distanțele dintre curbele individuale, iar x și y coordonatele unui punct din planul probei controlate. Valorile parametrilor k_1 și k_2 pot fi pozitive sau negative și variază din unitate în unitate.

Franjele moiré care rezultă din suprapunerea celor două rețele: RM și RD alcătuiesc o familie, de asemenea, indexată de curbe: $M(x, y) = m$.

Parametrul m satisface, în cazul sistemelor cu două rețele, ecuația: $k_1 \pm k_2 = m$.

Fie două rețele exprimate prin ecuațiile $F_1(x, y) = k_1$ și $F_2(x, y) = k_2$ (fig. 13.3) suprapuse astfel încît curbele lor formează un unghi variabil $\varphi = \varphi(x, y)$. Fiecare patrulater curbiliniu format posedă două diagonale care corespund franjelor moiré care satisfac fie $k_1 - k_2 =$ const., fie $k_1 + k_2 =$ const. Punctele $A, B, C, D, \ldots$ corespund unei franje pentru care $k_1 - k_2 =$ const, iar punctele $E, F, G, H, \ldots$ corespund unei franje pentru care $k_1 + k_2 =$ const.

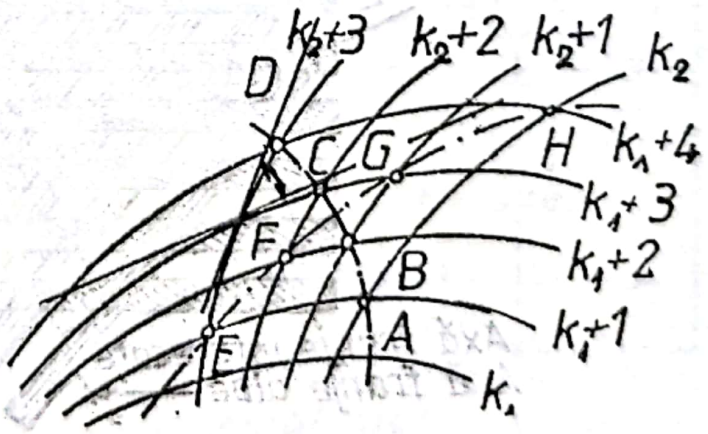


Fig. 13.3

Scanned with OKEN Scanner

Franjele moiré care sînt descrise de ecuația $k_1 - k_2 = \text{const.}$ se numesc franje sustractive (scăzătoare), iar franjele descrise de ecuația $k_1 + k_2 = \text{const.}$ se numesc franje aditive.

Franjele vizibile sînt acelea care au cea mai mare valoare a interfranjei (distanța dintre axele a două franje succesive), adică sînt franjele care coincid cu diagonalele scurte ale patrulaterelor. În cazul redat în fig. 13.3. franjele vizibile sînt cele care conțin franja ce trece prin punctele $A, B, C, D, \ldots$ și deci sînt franje sustractive.

Întrucît forma și dimensiunile patrulaterelor curbilinii formate din cele două rețele se modifică o dată cu deplasarea relativă a rețelelor, se poate ca franjele sustractive să se transforme în franje aditive și invers. Zona de trecere a franjelor de la un tip la altul poate fi definită ca regiunea care conține numai dreptunghiuri și pătrate, deoarece liniile celor două rețele sînt reciproc perpendiculare. Această zonă se numește zonă sau linie de frontieră.

Pentru o mai bună înțelegere a naturii fenomenului moiré prezentăm în fig. 13.4. două rețele identice, cu coeficientul de transmisie de 50% și la care benzile opace și fantele au aceeași lățime. Prin suprapunerea celor două rețele se formează o serie de romburi. Diagonalele cele mai scurte ale romburilor întunecate formează linii drepte care reprezintă axele centrale ale franjelor întunecate, iar diagonalele cele mai scurte ale romburilor succesive albe și negre formează axele centrale ale franjelor luminoase de tip sustractiv. Raționamentul este analog și pentru diagonalele mai lungi, cu deosebirea că franjele moiré, în acest caz, sînt de tip aditiv și nu sînt vizibile.

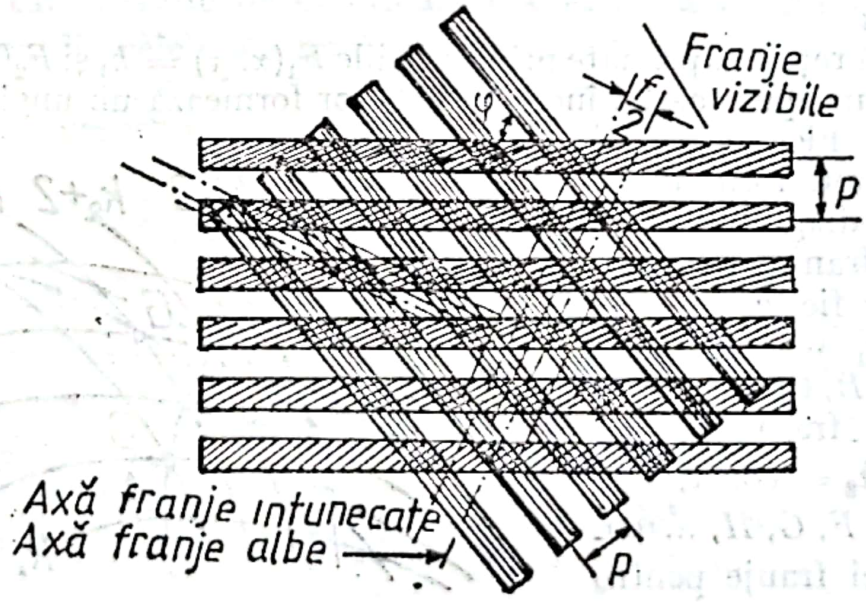


Fig. 13.4

În același mod se poate explica formarea franjelor moiré și în cazul general cînd liniile rețelelor formează curbe oarecare, iar romburile devin patrulatere curbilinii ale căror diagonale mai mici generează sistemul de franje vizibile.

Franjele moiré obținute prin suprapunerea de diferite combinații de rețele cu linii drepte, linii radiale, cercuri concentrice etc., se pot utiliza la studiul deformațiilor liniare și unghiulare și al eforturilor unitare, la determinarea caracteristicilor elastice ale unor materiale, cît și la construcția de aparate speciale — tensometre, care lucrează pe baza fenomenului moiré.

13.3. DISPOZITIV DE TIP HOWLING PENTRU DETERMINAREA MĂRIMILOR MAGNETICE

Dispozitivul realizat pentru măsurarea mărimilor magnetice de material caracteristice substanțelor feromagnetice este prezentat schematic în fig. 13.5. Acest dispozitiv a fost reproiectat după modelul

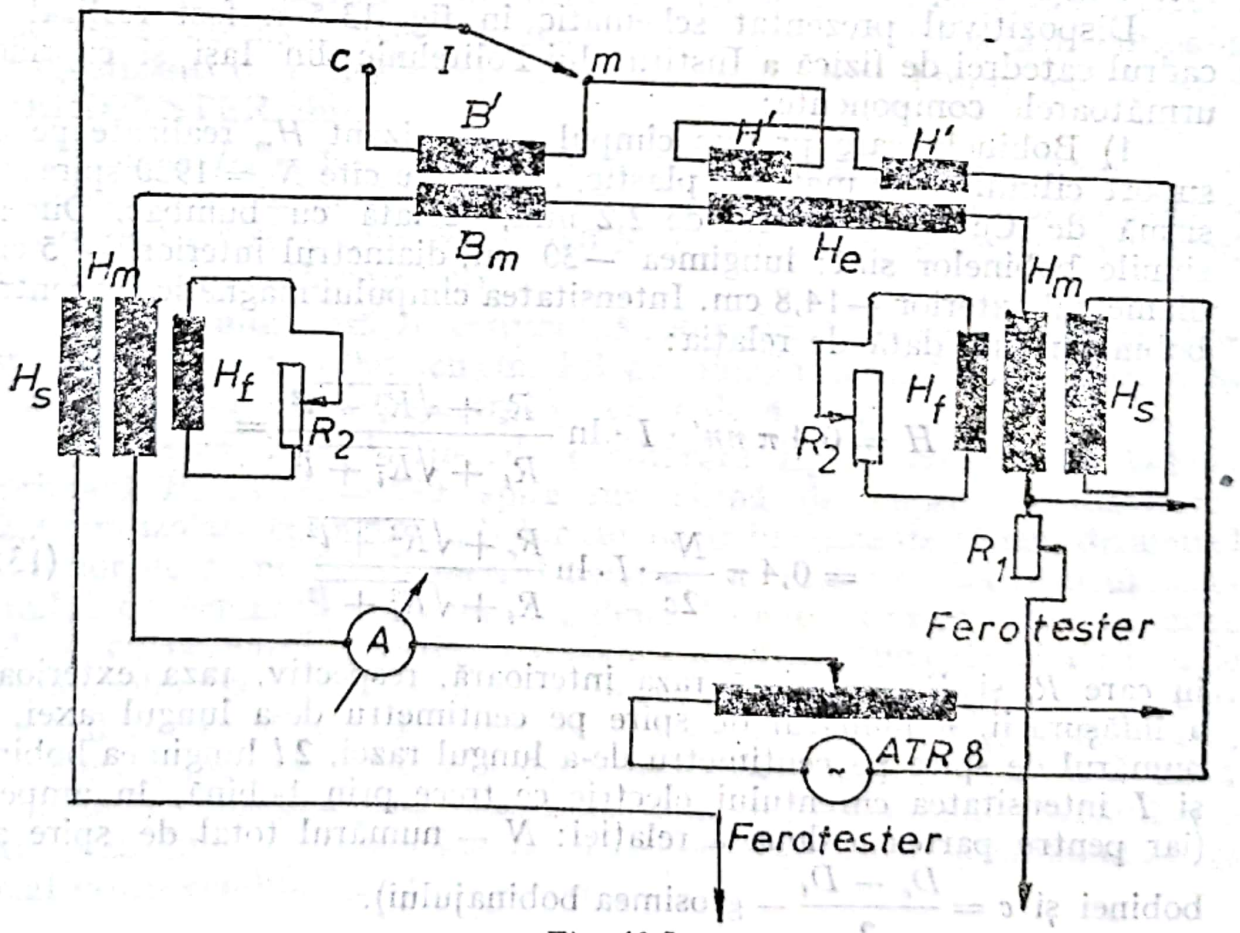


Fig. 13.5

HOWLING și permite cu ajutorul bobinelor de fază H_f realizarea unui echilibru complet atît în fază cît și în amplitudine pentru toate tensiunile electromotoare induse în bobinele sondă H_s, înainte de introducerea în una din bobine a probei de studiat. Pentru măsurători se pot folosi probe cu lungimea mai mare de 360 mm și diametrul funcție de secțiunea bobinelor sondă.

Ciclul de histerezis poate fi vizualizat fie pe ecranul unui FEROTESTER, fie cu ajutorul unui osciloscop.

Cîmpul magnetic uniform produs de bobinele de magnetizare H_m induce în bobinele sondă H_s tensiuni electromotoare aproximativ egale și opuse în fază și amplitudine deoarece bobinele sondă sînt conectate în opoziție. Cu ajutorul rezistențelor variabile R_2, care controlează unghiul de fază dintre intensitatea curentului și tensiunea indusă în bobinele H_f, se realizează compensarea completă a fazei. Compensarea amplitudinii se realizează cu ajutorul sistemului de bobine de echilibrare H_c, H'.

La introducerea unei probe în una din bobinele sondă pe ecranul FEROTESTER-ului se va obține ciclul de histerezis corespunzător intensității cîmpului magnetizant ales.

Dispozitivul prezentat schematic în fig. 13.5 a fost realizat în cadrul catedrei de fizică a Institutului Politehnic din Iași și cuprinde următoarele componente:

1) Bobinele care produc cîmpul magnetizant H_m realizate pe un suport cilindric din material plastic, au fiecare cîte $N = 1920$ spire din sîrmă de Cu cu diametrul de 2,2 mm, izolată cu bumbac. Dimensiunile bobinelor sînt: lungimea —30 cm, diametrul interior — 5 cm, diametrul exterior —14,8 cm. Intensitatea cîmpului magnetic în centrul bobinelor este dată de relația:

$$H = 0{,}4\,\pi\, nn' \cdot I \cdot \ln \frac{R_e + \sqrt{R_e^2 + l^2}}{R_i + \sqrt{R_i^2 + l^2}} =$$

$$= 0{,}4\,\pi \frac{N}{2c} \cdot I \cdot \ln \frac{R_e + \sqrt{R_e^2 + l^2}}{R_i + \sqrt{R_i^2 + l^2}} \qquad (13.1)$$

în care R_i și R_e reprezintă raza interioară, respectiv, raza exterioară a înfășurării, n numărul de spire pe centimetru de-a lungul axei, n' numărul de spire pe centimetru de-a lungul razei, $2l$ lungimea bobinei și I intensitatea curentului electric ce trece prin bobină, în amperi, (iar pentru partea a doua a relației: N — numărul total de spire ale bobinei și $c = \dfrac{D_e - D_i}{2}$ — grosimea bobinajului).

Scanned with OKEN Scanner

Constanta bobinelor de cîmp descrise mai sus are valoarea de 107,704 × I Oe/A și deci

$$H = 107{,}704 \cdot I\ (\text{Oe}) = 8571{,}08 \cdot I(\text{A/m}).$$

Această valoare a constantei bobinelor de cîmp a fost verificată cu ajutorul GAUSMETRU-lui GT produs de Centrul de Fizică Tehnică din Iași.

2) Bobinele de fază H_f necesare compensării fazei au fost bobinate pe exteriorul și la mijlocul bobinelor de cîmp H_m cu sîrmă de Cu cu diametrul de 0,8 mm, izolată cu bumbac și au fiecare cîte 165 spire. Aceste bobine sînt legate în serie cu reostatele liniare realizate din bandă de kantal avînd fiecare rezistența maximă $R_{2\,max} = 4{,}5\ \Omega$.

3) Bobinele sondă H_s au fost confecționate pe un suport cilindric din textolit cu lungimea de 10 cm, diametrul interior al bobinajului 9 mm și au fiecare cîte 10 125 spire din sîrmă de Cu cu diametrul de 0,1 mm izolată cu email. Ambele bobine sondă au fost fixate, cu ajutorul unor suporți de material plastic, în interior și coaxial cu bobinele de cîmp H_m.

4) Bobinele pentru măsurarea inducției B, B' au fost astfel calculate încît să se obțină pentru cele mai mici valori ale intensității cîmpului magnetizant o deflexie verticală de $\approx 7 \cdot 10^{-4}$ T/mm pe ecranul FEROTESTER-ului.

Bobina B_m a fost confecționată pe un suport cilindric din material plastic și are diametrul interior al bobinajului de 5 cm, diametrul exterior de 8 cm și conține $N_m = 480$ spire din sîrmă de Cu cu diametrul de 1,8 mm izolată cu eamil.

Bobina interioară B' conține 25 000 spire din sîrmă de Cu cu diametrul de 0,1 mm izolată cu email și are lungimea de 7,4 cm, diametrul interior de 3,2 cm și diametrul exterior de 4,2 cm.

5) Sistemul de bobine de echilibrare H_e, H' constă din bobina primară H_e cu $N_e = 540$ spire din sîrmă de cupru cu diametrul 2,2 mm izolată cu bumbac, bobinate pe o lungime de 15 cm, diametrul interior de 5 cm, iar diametrul exterior de 12,2 cm. Secundarul sistemului de echilibrare constă din două bobine identice, coaxiale între ele și cu primarul, plasate la distanța de 9 mm una de alta (limitele bobinajelor) și conțin fiecare cîte 6 060 spire din sîrmă de Cu cu diametrul de 0,1 mm izolată cu email bobinate pe o lungime de 5 cm, diametrul interior 3,2 cm și diametrul exterior de 3,7 cm. Cele două bobine H' sînt legate în opoziție. Secundarul sistemului de echilibrare are posibilitatea să se deplaseze în interiorul primarului înlesnind astfel realizarea echilibrului fazei și amplitudinii.

Scanned with OKEN Scanner

6) Reostatul R_1 de 0,2 Ω/20 A de la bornele căruia se culege semnalul trimis la plăcile x ale FORETESTER-ului.

7) Întrerupătorul selector I prevăzut cu două poziții: măsurare (m) și calibrare (c).

Pentru ca instalația să poată fi folosită la măsurători curente trebuie mai întîi să se facă echilibrul fazei și al amplitudinii, echilibru care este suficient să se facă pentru cea mai mare valoare a intensității cîmpului magnetizant (corespunzătoare zonei de saturație) întrucît el se menține pentru valorile mai mici ale acestei intensități.

Pentru aceasta se fixează întrerupătorul I pe poziția măsurare și se produce un cîmp magnetizant de intensitate suficient de mare. Se fixează amplificarea verticală la maxim, iar cea orizontală suficientă pentru a obține o deflexie de 50 mm. Prin deplasarea secundarului H' al sistemului de echilibrare se obține o curbă pe ecranul FEROTESTER-ului de forma unei elipse avînd axa mare orizontală. Modificînd valoarea rezistenței R_2 se transformă elipsa într-o linie orizontală. Dacă se trece apoi întrerupătorul I pe poziția calibrare trebuie să obținem prin reglarea amplificării verticale o linie înclinată la 45°. În caz contrar trebuie modificată în mod corespunzător constanta de timp a circuitului de integrare.

13.4. DISPOZITIV DIFERENȚIAL PENTRU DETERMINAREA PERMEABILITĂȚII MAGNETICE SAU A REZISTIVITĂȚII ELECTRICE

13.4.1. PRINCIPIUL METODEI

Într-o bobină *3* (fig. 13.6) cu lungimea l_3 mult mai mare decît diametrul d_3 se introduc coaxial cu ea și simetric față de centru două bobine identice *1* și *2* ca dimensiuni și număr de spire.

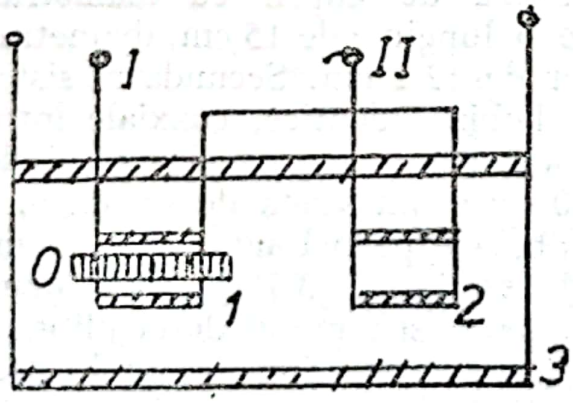


Fig. 13.6

Dacă bobina *3*, fără a avea nimic în interiorul ei, se cuplează la o sursă de curent alternativ (fig. 13.7) prin spirele sale se va stabili un curent i_3 care satisface ecuația

$$R_3 i_3 + L_3 \frac{di_3}{dt} = U_3 \qquad (13.2)$$

în care R_3 și L_3 sînt respectiv, rezistența și inductanța bobinei *3*. Atunci cînd

Scanned with OKEN Scanner

se lucrează pe porțiunea liniară a caracteristicii miezului magnetic al bobinei i_3 semnalul este sinusoidal (ca și excitația) și relația (13.2) se poate scrie cu ajutorul numerelor complexe. Dacă nu se lucrează pe porțiunea liniară răspunsul i_3 nu mai este sinusoidal, dar se poate trece la o scriere în complex apelînd la „sinusoida echivalentă" a răspunsului periodic, dar nesinusoidal. Deci (13.2) se scrie

$$R_3 I_3 + j\omega L_3 I_3 = U_3 \tag{13.3}$$

Valoarea efectivă a răspunsului I_3 fiind

$$I_3 = \frac{U_3}{\sqrt{R_3^2 + (\omega L_3)^2}}. \tag{13.4}$$

Dacă în interiorul bobinei (*3*) se introduc bobinele *1* și *2* legate în opoziție (fig. 13.6) ele fiind identice, efectul lor global asupra fluxului prin bobina *3* (determinat de curentul i_3) este nul. Deoarece între bornele *I* și *II* se măsoară o tensiune, adică între ele va exista conectată o impedanță practic infinită (se folosește un voltmetru electronic), înseamnă că grupul de bobine *1* și *2* funcționează în gol și deci prin ele nu circulă nici un curent care să determine un flux ce ar perturba fluxul total. Singura modificare a fluxului pe care ar introduce-o cele două bobine față de cazul din fig. 13.3, s-ar datora reluctanței diferite a aerului de a materialului din care sînt făcute bobinele (fluxul în acest caz întîlnește în calea lui și porțiunile de forma unor coroane cilindrice ale bobinelor *1* și *2*, cu reluctanțe diferite de a aerului; datorită dimensiunilor, preponderentă rămîne reluctanța aerului).

Ansamblul inductor (bobina *3*)—piesă (proba *0*) poate fi privit ca două circuite cuplate inductiv: primarul cu mai multe spire și secundarul cu o singură spiră în scurtcircuit (fig. 13.8) în care: R_3, R_0 — rezistențele bobinei *3* respectiv a probei *0* la frecvența unghiulară ω; L_3, L_0 — inductanțele totale proprii. Pentru această schemă nu este necesară nici o restricție asupra formei și dimensiunilor ansamblului inductor-piesă.

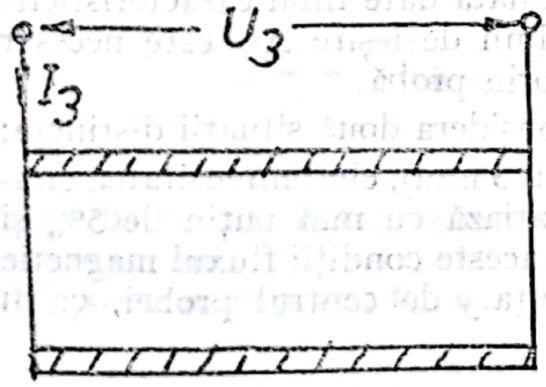


Fig. 13.7

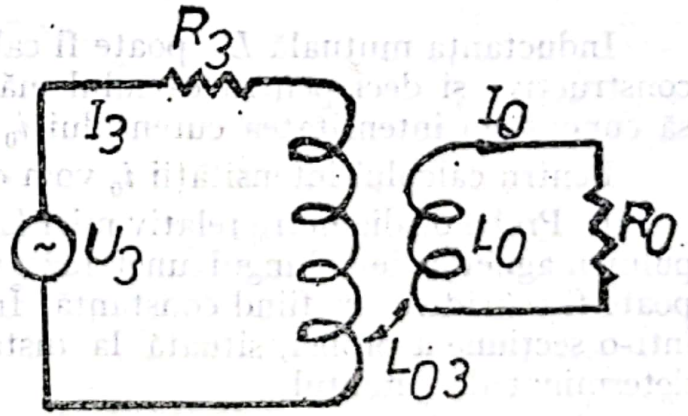


Fig. 13.8

Ecuațiile care descriu cuplajul circuitelor din figura 13.9 sînt

$$\begin{aligned} \underline{U}_3 &= (R_3 + jX_3)\,\underline{I}_3 + j\omega L_{03}\underline{I}_0 \\ 0 &= (R_0 + jX_0)\,I_0 + j\omega L_{03} I_3 \end{aligned} \tag{13.5}$$

Pentru determinarea mărimii de ieșire (între bornele *I* și *II*) se aplică relațiile lui Maxwell pentru inductivități

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= L_{10}i_0 + L_{11}i_1 + L_{12}i_1 + L_{13}i_3 \\ \Phi_2 &= L_{20}i_0 + L_{21}i_1 + L_{22}i_2 + L_{23}i_3 \end{aligned} \tag{13.6}$$

în care Φ_1 este fluxul ce străbate bobina *1*, Φ_2 — fluxul ce străbate bobina *2*, iar L_{ij} este inductanța mutuală a bobinelor i și j. Deoarece se lucrează cu bobinele *1* și *2* în gol înseamnă că $i_1 = 0$ și $i_2 = 0$ și deci

$$\Phi_1 = L_{10}i_0 + L_{13}i_3$$

$$\Phi_2 = L_{20}i_0 + L_{23}i_3.$$

Bobinele *1* și *2* fiind legate în opoziție, mărimea de ieșire ΔU măsurată la bobine va fi

$$\Delta U = e_2 - e_1 = (L_{10} - L_{20})\frac{\mathrm{d}ti_0}{\mathrm{d}t} \tag{13.7}$$

deoarece $L_{13} = L_{23}$ datorită identității bobinelor *1* și *2* și datorită așezărilor simetrice în interiorul bobinei *3*.

Proba fiind în interiorul bobinei *1* și la o distanță relativ mare de bobina *2*, inductanța mutuală L_{20} poate fi neglijată față de inductanța mutuală L_{10} și deci

$$\Delta U = -L_{10}\frac{\mathrm{d}i_0}{\mathrm{d}t}. \tag{13.8}$$

Inductanța mutuală L_{10} poate fi calculată date fiind caracteristicile constructive și deci pentru calculul mărimii de ieșire ΔU este necesar să cunoaștem intensitatea curentului i_0 prin probă.

Pentru calculul intensității i_0 vom considera două situații distincte:

1) Probe de diametre relativ mici (sub 3 mm), cînd intensitatea cîmpului magnetic de-a lungul unei raze variază cu mai puțin de 5% și poate fi considerat ca fiind constantă. În aceste condiții fluxul magnetic într-o secțiune a probei, situată la distanța y de centrul probei, va fi determinat de curentul

$$i_3 = \sqrt{2}\,I_3 \sin \omega t$$

Scanned with OKEN Scanner

și va fi dat de relația

$$\Phi_y = \mu H_3 S_y$$

în care S_y este suprafața probei.

Pe un contur Γ de rază y va apare un cîmp electric indus care va da naștere la o t.e.m. indusă

$$e_y = -\frac{d\Phi_\Gamma}{dt} = -\frac{d}{dt}(\mu H_3 S_y) = -\pi y^2 \mu \frac{dH_3}{dt}. \qquad (13.9)$$

Pe de altă parte

$$e_y = \oint_\Gamma \mathbf{E}_y \, dl = E_y \cdot 2\pi y \qquad (13.10)$$

datorită simetriei radiale a cîmpului electric. Din relațiile (13.9) și (13.10) rezultă

$$E_y = -\frac{y}{2} \mu \frac{dH_3}{dt}. \qquad (13.11)$$

În conformitate cu legea conducției electrice densitatea de curent pe conturul Γ este dată de relația

$$J_y = \sigma E_y$$

în care σ este conductivitatea electrică a materialului probei.

Intensitatea curentului electric prin probă prin secțiunea haşurată (fig. 13.9) va fi

$$i_0 = \int_0^{r_0} \left(\int_0^{h_0} J_y \, dz \right) dy = -\frac{r_0^2 h_0}{4} \sigma \mu \frac{dH_3}{dt}$$

relație care poate fi scrisă și sub forma

$$i_0 = -\frac{\pi r_0^2}{4} \mu \frac{dH_3}{dt} \cdot \frac{h_0 \sigma}{\pi}. \qquad (13.12)$$

Partea subliniată reprezintă tocmai t.e.m. indusă în probă pe un contur de rază $r_0/2$ (rezultă prin comparare cu relația (13.11)) și deci relația (13.12) se mai poate scrie și sub forma

$$i_0 = \frac{e_{r_0/2}}{\pi / \sigma h_0}.$$

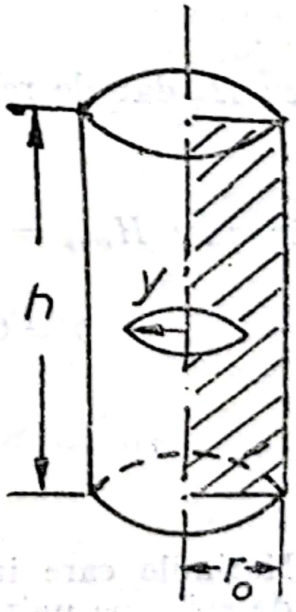


Fig. 13.9

în care numitorul reprezintă o rezistență electrică: rezistența electrică pe care proba o opune la trecerea curentului electric indus i_0.

Rezultă, deci, că rezistența electrică a probei este egală cu rezistența unei căi de curent cu lungimea $2\pi \cdot \frac{r_0}{2}$ și secțiunea $h_0 r_0$, cu observația că $2\pi \frac{r_0}{2}$ reprezintă media dintre lungimea conturului de rază r_0: Γr_0 și lungimea conturului de rază zero Γ_0. Din aceste constatări deducem că pentru rezistența R_0 a probei se obține o expresie identică cu cea care s-ar fi obținut pe cale intuitivă considerînd pentru calea străbătută de curentul indus o lungime medie și o secțiune egală cu cea hașurată în fig. 13.5.

Calculul mărimii de ieșire. Dacă se notează $R_0 = \pi \frac{\rho}{h_0}$, atunci

$$i_i = \frac{er_0/2}{R_0}$$

și deci

$$\frac{di_0}{dt} = \frac{1}{R_0} \frac{d}{dt} (er_0/2) = \frac{1}{R_0} \frac{d}{dt} \left(-\frac{\pi r_0^2}{4} \mu \frac{dH_3}{dt} \right)$$

și în ipoteza $\mu = \text{const.}$ obținem

$$\frac{di_0}{dt} = -\frac{\pi r_0^2}{4R_0} \mu \frac{dH_3}{dt^2}$$

cu H_3 dat de relația

$$H_3 = H_{max} \sin \omega t$$

în care $H_{max} = \sqrt{2} b I_3$, cu

$$b = 0{,}2\pi\, nn' \left[(x+l) \ln \frac{R_e + \sqrt{R_c^2 + (x+l)^2}}{R_i + \sqrt{R_i^2 + (x+l)^2}} - \right.$$

$$\left. - (x-l) \ln \frac{R_e + \sqrt{R_c^2 + (x-l)^2}}{R_i + \sqrt{R_i^2 + (x-l)^2}} \right].$$

Mărimile care intervin avînd următoarele semnificații: n — numărul de spire pe unitatea de lungime a bobinei; n' — numărul de spire pe unitatea de lungime de-a lungul razei; $2l$ — lungimea bobinei; x — dis-

Scanned with OKEN Scanner

tanța de la centrul bobinei la punctul în care se calculează intensitatea cîmpului magnetic; R_i, R_e, — respectiv, faza interioară cu raza exterioară a bobinei. După efectuarea calculelor din relația (13.8) se obține

$$\Delta U = \frac{1}{4} L_{01} r_0^2 h_0 \omega^2 H_{max} \frac{\mu}{\rho} \sin \omega t$$

iar pentru mărimea măsurată

$$\Delta U_{măs.} = \frac{1}{8} L_{01} r_0^2 h_0 \omega^2 b I_3 \mu_0 \frac{\mu_r^2}{\rho}. \qquad (13.13)$$

Metoda dierențială prezentată mai sus poate fi înbunătățită în cazul în care calculele teoretice se fac ținînd seama de variația permeabilității magnetice în funcție de intensitatea cîmpului magnetic exterior fără, însă, a lua în considerare și caracterul neliniar al permeabilității în funcție de grosimea materialului. În această situație fluxul magnetic într-o secțiune a probei situată la distanța y de centrul ei va fi dat de relația

$$\Phi_y = \mu H S_y = \pi y^2 \mu H.$$

Pe conturul Γ de rază y cîmpul electric generează o tensiune electromotoare indusă:

$$e_y = -\frac{d\Phi_y}{dt} = -\pi y^2 \frac{d}{dt}(\mu H) = 2\pi y E_y.$$

Din ultima egalitate rezultă

$$E_y = -\frac{y}{2} \frac{d}{dt}(\mu H)$$

iar pentru densitatea de curent expresia

$$J_y = \sigma E_y = -\frac{\sigma}{2} y \frac{d}{dt}(\mu H).$$

Prin urmare, intensitatea curentului electric indus în probă se calculează cu ajutorul relației

$$i_0 = \int_0^{r_0} \left(\int_0^{h_0} J_y \, dz \right) dy = -\frac{\sigma}{2} \int_0^{r_0} \left[\int_0^{h_0} y \frac{d}{dt}(\mu H) \, dz \right] dy$$

și deci

$$i_0 = -\frac{r_0^2 h_0 \sigma}{4} \frac{d}{dt}(\mu H).$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece semnalul de ieşire este dat de

$$\Delta U = L_{10} \frac{\mathrm{d}i_0}{\mathrm{d}t} \tag{13.14}$$

rezultă

$$\Delta U = - L_{10} \frac{r_0^2 h_0 \sigma}{4} \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2} (\mu H). \tag{13.14}$$

În (13.14) efectuăm calculele, trecem la valori efective şi obţinem

$$\Delta U = - L_{10} \frac{r_0^2 h_0}{4\rho} \mu_0 \mu_r^2 \omega^2 H_{max} \left[\mu_r \frac{\sqrt{2}}{2} + \left(- 2 + \frac{3\sqrt{b}}{4} \right) \frac{\mathrm{d}\mu_r}{\mathrm{d}H} \right] \tag{13.15}$$

datorită neglijării termenului conţinînd derivata de ordinul doi a lui μ_r.

2) În al doilea caz se iau în consideraţie curenţii turbionari care iau naştere în probă atunci cînd aceasta este supusă acţiunii unui cîmp magnetic alternativ sinusoidal coaxial cu proba cilindrică (fig. 13.10). Deoarece proba şi bobina au lungimea mai mare decît diametrul lor, cîmpul magnetic în interiorul bobinei mai poate fi considerat uniform pe o direcţie paralelă cu axa probei, iar liniile de cîmp — rectilinii. Dacă se admite pentru cîmpul magnetizant o simetrie cilindrică (r, θ, z), atunci

$$\mathbf{E} = E(r) \cdot \mathbf{e}_\theta ; \quad \mathbf{H} = H(r)\, \mathbf{e}_z ; \quad \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \theta} = 0 ; \quad \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial z} = 0 ; \quad \mathbf{H}_0 = \mathbf{H}_{max}/\sqrt{2} \tag{13.16}$$

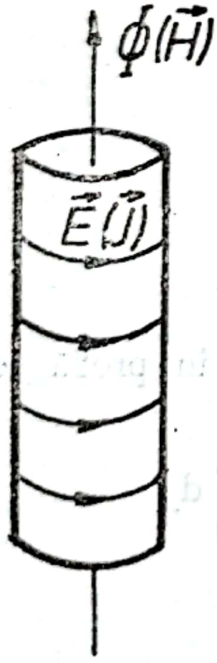


Fig. 13.10

Ecuaţiile lui Laplace pentru problema exterioară se scriu

$$\Delta \mathbf{E}_{ext} = 0, \text{ şi } \Delta \mathbf{H}_{ext} = 0,$$

în care pentru $\mathbf{E}_{ext}$ intervine componenta transversală, iar pentru $\mathbf{H}_{ext}$ — componenta longitudinală. Aceste ecuaţii devin

$$\frac{\partial^2 E_{ext}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial E_{ext}}{\partial r} - \frac{E_{ext}}{r^2} = 0$$
$$\frac{\partial^2 H_{ext}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial H_{ext}}{\partial r} = 0 \tag{13.17}$$

şi au soluţiile

$$E_{ext} = - j \mu \omega H_0 r$$
$$H_{ext} = H_0. \tag{13.18}$$

obţinute independent de problema interioară.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru problema interioară, ecuația $\nabla^2 H_{int} = \Gamma^2 H_{int}$ $\left(\Gamma = j\frac{2}{p^2};\ p = \sqrt{2/\omega\mu\sigma}\right)$ descrie distribuția spațială a intensității cîmpului magnetic H la un moment dat. Întrucît se studiază un conductor metalic se neglijează curenții de deplasare față de curenții de conducție. După calcularea lui Δ^2 se obține

$$\frac{d^2 H_{int}}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dH_{int}}{dr} - \Gamma^2 H_{int} = 0 \qquad (13.19)$$

a cărei soluție este de forma

$$H_{int} = C_1 J_0(\alpha\sqrt{-j}) + C_2 N_0(\alpha\sqrt{-j}) \qquad (13.20)$$

unde J_0 este funcția Bessel de speța I-a și ordin zero și N_0 funcția Bessel de speța a II-a și ordin zero, sau funcția Neuman, iar $\alpha = \sqrt{2}\frac{r}{p}$. Dacă se notează cu H_3 intensitatea cîmpului magnetic la suprafața probei (practic intensitatea cîmpului magnetic generat de bobina *3*) și ținînd seama că în centrul probei cîmpul nu poate fi infinit soluția (13.20) are forma

$$\underline{H} = H_s \frac{\mathrm{ber}(\alpha) + j\,\mathrm{bei}(\alpha)}{\mathrm{ber}(\alpha_0) + j\,\mathrm{bei}((\alpha_0)} \qquad (13.21)$$

care dă distribuția cîmpului magnetic H în interiorul probei cilindrice în funcție de parametrul $\alpha = \sqrt{2}\frac{r}{p}$ sau distanța r de la centrul probei $\left(\alpha_0 = \sqrt{2}\frac{r_0}{p}\right.$, $\left.r_0$ fiind raza probei$\right)$. Cum $\nabla \times \mathbf{H} = \sigma\mathbf{E}$, care în sistemul de coordonate cilindrice devine

$$-\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial r} = \sigma\mathbf{E} = \mathbf{J}$$

pentru distribuția curentului indus în probă se obține

$$J = -\frac{\sqrt{2}}{p} H_S \frac{\mathrm{ber}'(\alpha) + j\,\mathrm{bei}'(\alpha)}{\mathrm{ber}(\alpha_0) + j\,\mathrm{bei}(\alpha_0)}. \qquad (13.22)$$

Funcțiile ber α, bei α, ber' α și bei' α care intervin în relațiile (13.21), (13.22) pot fi explicitate.

Scanned with OKEN Scanner

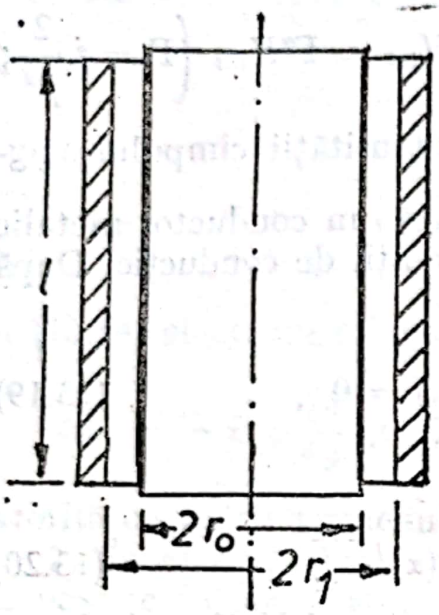


Fig. 13.11

Să aplicăm cele arătate mai sus în cazul unei probe cilindrice de diametru $2r_0$, introdusă într-o bobină de diametru $2r_1$ și avînd n spire pe unitatea de lungime (fig. 13.11). Fluxul magnetic sinusoidal care străbate secțiunea interioară a bobinei se compune din fluxul Φ_2 din aer cu distribuție uniformă și fluxul Φ_0 din piesă date de relațiile

$$\underline{\Phi}_2 = \mu_0 H_s \pi (r_1^2 - r_0^2)\, e^{j\omega t}$$

$$\underline{\Phi}_0 = \mu_0 \mu_r e^{j\omega t} \int_0^{r_0} \underline{H} \cdot 2\pi r \, dr$$

iar intensitatea curentului electric indus în probă se poate calcula cu ajutorul relației

$$i_0 = \int_0^{r_0} 2\pi r J \, dr. \tag{13.23}$$

Ținînd cont de relația (13.26) obținem

$$i_0 = -2\pi \frac{\sqrt{2}}{p} H_s \int_0^{r_0} r \frac{\mathrm{ber}'(\alpha) + j\,\mathrm{bei}'(\alpha)}{\mathrm{ber}(\alpha_0) + j\,\mathrm{bei}(\alpha_0)} \, dr$$

în care făcînd schimbarea de variabilă

$$\alpha = r\sqrt{\omega\mu\sigma}$$

și înlocuind expresiile lui ber' α și bei' α pentru $0 \leqslant \alpha \leqslant 3{,}5$ după efectuarea calculelor se obține

$$i_0 = -\frac{2\pi\sqrt{2}H_s}{p\omega\mu\sigma} \frac{I}{\mathrm{ber}(\alpha_0) + j\,\mathrm{bei}(\alpha_0)}. \tag{13.24}$$

Mărimea I care intervine în relația (13.24) are expresia

$$I = \left[-\cos\frac{\alpha_0}{\sqrt{2}} \cdot \mathrm{sh}\frac{\alpha_0}{\sqrt{2}} - 4\cos\frac{\alpha_0}{2}\,\mathrm{sh}\frac{\alpha_0}{2} - \frac{\alpha_0}{\sqrt{2}}\sin\frac{\alpha_0}{\sqrt{2}}\,\mathrm{sh}\frac{\alpha_0}{2} - \right.$$

$$\left. - \frac{\alpha_0}{\sqrt{2}}\cos\frac{\alpha_0}{\sqrt{2}}\,\mathrm{ch}\frac{\alpha_0}{\sqrt{2}} - 2\alpha_0\cos\frac{\alpha_0}{2}\,\mathrm{ch}\frac{\alpha_0}{2} - 2\alpha_0\sin\frac{\alpha_0}{2}\cdot\mathrm{sh}\frac{\alpha_0}{2}\right] +$$

Scanned with OKEN Scanner

$$+ j\left[-\sin\frac{\alpha_0}{\sqrt{2}}\cdot\operatorname{ch}\frac{\alpha_0}{\sqrt{2}} - 4\sin\frac{\alpha_0}{2}\cdot\operatorname{ch}\frac{\alpha_0}{2} + \frac{\alpha_0}{\sqrt{2}}\sin\frac{\alpha_0}{\sqrt{2}}\operatorname{sh}\frac{\alpha_0}{\sqrt{2}} + \right.$$

$$\left. + \frac{\alpha_0}{\sqrt{2}}\cos\frac{\alpha_0}{\sqrt{2}}\operatorname{ch}\frac{\alpha_0}{\sqrt{2}} + 2\alpha_0\cos\frac{\alpha_0}{2}\cdot\operatorname{ch}\frac{\alpha_0}{2} + 2\alpha_0\sin\frac{\alpha_0}{2}\operatorname{sh}\frac{\alpha_0}{2}\right].$$

Deoarece
$$H_s = H_{max}\sin\omega t \tag{13.25}$$
obținem
$$\frac{di_0}{dt} = -\frac{2\pi\sqrt{2\omega b I_3}}{p\omega\mu\sigma}\cdot\frac{I}{\operatorname{ber}(\alpha_0) + j\operatorname{bei}(\alpha_0)}\cos\omega t \tag{13.26}$$
și deci
$$\Delta U = L_{10}\frac{\pi\omega b I_3}{p\omega\mu\sigma}\cdot\left|\frac{I}{\operatorname{ber}(\alpha_0) + j\operatorname{bei}(\alpha_0)}\right|. \tag{13.27}$$

Constantele dispozitivului realizat au avut valorile

$$b = 9176{,}35\ \text{A/m}$$

$$L_{10} = 2{,}226\cdot 10^{-6}\ \text{H}$$

și deci pentru mărimea de ieșire ΔU se obține
$$\Delta U = 1{,}435\cdot 10^{3} I_3\sqrt{\mu_r\cdot\rho}\left|\frac{4}{\operatorname{ber}\alpha_0 + j\operatorname{bei}\alpha_0}\right| \tag{13.28}$$

Metoda și dispozitivul descrise pot fi folosite pentru determinarea permeabilității magnetice sau a rezistivității electrice a probelor din materiale feromagnetice în trei situații diferite:

a) în cazul probelor de diametru relativ mic cînd permeabilitatea magnetică poate fi considerată constantă de-a lungul razei;

b) în cazul unor probe cu secțiunea, deasemenea, nu prea mare pentru ca permeabilitatea să poată fi considerată constantă, dar cu luarea în considerație a variației permeabilității magnetice în funcție de intensitatea cîmpului magnetic exterior;

c) în cazul probelor de orice secțiune în care situație se ține seama de distribuția cîmpului magnetic în interiorul probei.

În cele ce urmează vor fi prezentate unele rezultate teoretice și date experimentale obținute pentru fiecare din cele trei situații arătate mai sus, pe probe din oțel martensitic: 0,9 ÷ 1,1%C.

Pentru probele testate, pentru care se prezintă în continuare tabelele de date, inductanța mutuală dintre probă și una din bobine a

Scanned with OKEN Scanner

fost calculată considerînd proba ca un solenoid cu o singură spiră și s-a găsit valoarea:

$$L_{10} = 2{,}226 \cdot 10^{-6}\ \text{H}.$$

Măsurarea intensității curentului din circuitul bobinei B s-a făcut cu ajutorul unui instrument DU-20, iar tensiunea ΔU de la bornele bobinelor B_1 și B_2 s-a măsurat cu ajutorul milivoltmetrului electronic (fig. 13.12). Diferența de potențial la mers în gol, fără a introduce proba în una din bobinele B_1 sau B_2, este mult mai mică decît tensiunea măsurată în prezența probei, din care cauză nu a fost luată în considerație în calcule. Această diferență de potențial apare deoarece bobinele B_1 și B_2 sînt identice ca număr de spire și dimensiuni, dar ele sînt aproximativ identice ca rezistență ohmică datorită tensionării neuniforme a sîrmei în timpul efectuării bobinajului.

Pentru determinarea permeabilității magnetice sau a rezistivității electrice a oțelului am folosit relația:

$$\Delta U = \frac{1}{4} L_{01} r_0^2 \cdot h_0 \omega^2 b I_3 \mu_0 \frac{\mu_r^2}{\rho} \qquad (13.29)$$

dedusă în ipoteza constanței permeabilității de-a lungul razei, adică în cazul probelor cu secțiune relativ mică.

Rezultatele obținute au arătat o concordanță relativ bună între valorile determinate cu ajutorul acestui dispozitiv și cele găsite folosind dispozitivul Howling.

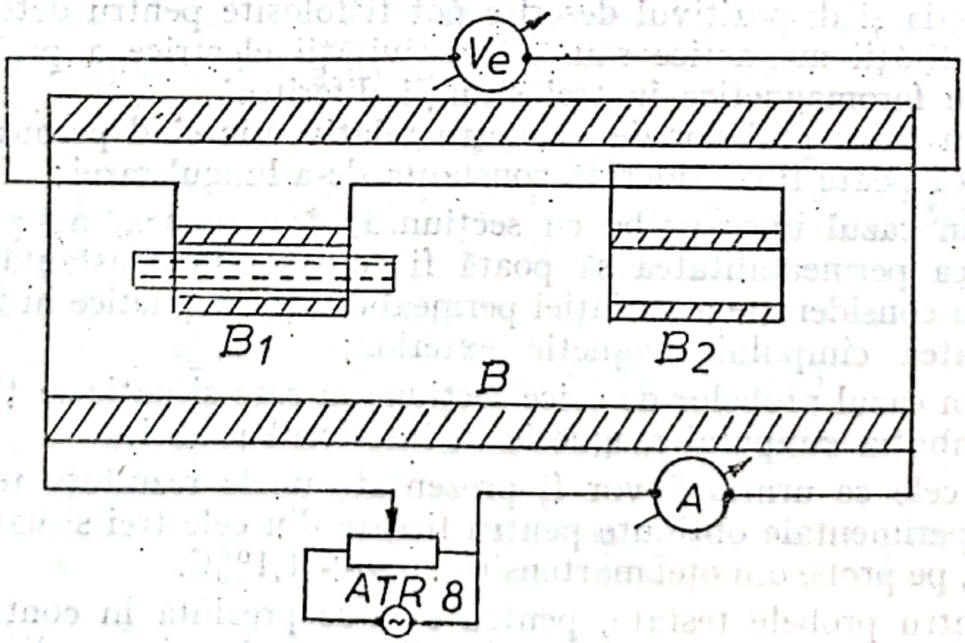


Fig. 13.12

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se ține cont de variația permeabilității magnetice în funcție de intensitatea cîmpului magnetic H am demonstrat că semnalul de ieșire ΔU este dat de relația (13.15) care în condițiile dispozitivului construit devine

$$\Delta U = -3{,}406 \cdot 10^{-9} \frac{\mu_r I_3}{\rho} \left[0{,}707\mu_r - 211{,}785\, I_3 \frac{d\mu_r}{dH} \right]. \quad (13.30)$$

În tabelul 13.1 sînt prezentate unele rezultate teoretice și experimentale obținute.

Tabelul 13.1

Nr. crt.	I_3(A)	$\delta(10^{-7}\Omega \cdot m)$	$d\mu_r/dH$	ΔU_{calc}(V)	$\Delta U_{măs}$(V)
1	0,2	3,299	0,012 14	2,69	4
2	0,3	„	„	5,96	8,2
3	0,4	„	„	10,90	13,8
4	0,5	„	„	18,16	21,5
5	0,6	„	„	27,82	30,3
6	0,7	„	„	34,44	39

Comparînd valorile ΔU_{calc} și $\Delta U_{măs}$ pentru probele testate se constată o concordanță satisfăcătoare între valorile teoretice și cele determinate experimental cu ajutorul dispozitivului diferențial.

Dacă pentru variația permeabilității magnetice în fucnție de H s-ar fi folosit o funcție de aproximare de gradul doi atunci în calcule ar fi intervenit și derivata de ordinul doi $d^2\mu_r/dH^2$ ceea ce ar fi făcut ca valorileteoretice să se apropie ca mărime de cele experimentale.

Rezultatele cele mai bune, în sensul concordanței între valorile mărimii ΔU calculate și cele determinate experimental, s-au obținut în cazul în care în calcule s-a luat în considerație distribuția spațială a cîmpului magnetic variabil în interiorul conductorului cilindric așa cum arată teoria prezentată. Relația

$$\Delta U = \frac{\pi b I_3}{p \cdot \mu\sigma} \left| \frac{I}{\text{ber}\,\alpha_0 + j\,\text{bei}\,\alpha_0} \right|$$

care pentru constantele dispozitivului devine

$$\Delta U = 1{,}435 \cdot 10^3 \sqrt{\mu_r \rho} \left| \frac{I}{\text{ber}\,\alpha_0 + j\,\text{bei}\,\alpha_0} \right|$$

a condus la obținerea rezultatelor prezentate în tabelul 13.2.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 13.2

Nr. crt.	I_3(A)	μ_r	$\delta(\Omega \cdot m)$	α_0	I
1	0,2	46,78	$3,299 \cdot 10^{-7}$	0,768	$-4,410 + 0,249\ j$
2	0,3	57,92	„ „	0,855	$-4,9639 + 0,1937\ j$
3	0,4	69,06	„ „	0,934	$-5,4678 + 0,431\ j$
4	0,5	80.20	„ „	1,006	$-5,961 + 0,542\ j$
5	0,6	91,34	„ „	1,074	$-6,428 + 0,642\ j$
6	0,7	95,78	„ „	1,100	$-6,615 + 0,690\ j$
7	0,8	94,1	„ „	1,09	$-6,536 + 0,671\ j$
8	0,9	93,8	„ „	1,09	$-6,536 + 0,671\ j$
9	1,0	93,7	„ „	1,09	$-6,536 + 0,671\ j$
10	1,1	92,7	„ „	1,082	$-6,483 + 0,659\ j$
11	1,2	90,9	„ „	1,072	$-6,417 + 0,646\ j$
12	1,3	88,8	„ „	1,06	$-6,339 + 0,625\ j$

Analiza valorilor obținute arată o concordanță destul de bună între datele experimentale și teorie, confirmînd justețea relației dedusă pentru ΔU în ipoteza distribuției cilindrice a cîmpului magnetic în interiorul conductorului.

Dacă s-ar lua în considerație caracterul neliniar al permeabilității magnetice atunci concordanța dintre valorile obținute și cele calculate ar fi mai bună. Această condiție este îndeplinită numai printr-o rezolvare numerică a ecuațiilor care descriu comportarea substanțelor feromagnetice într-un cîmp magnetic. În acest mod pe lîngă posibilitatea de a cunoaște intensitatea cîmpului magnetic în orice punct din interiorul probei se poate cunoaște și valoarea permeabilității magnetice respective.

13.5. ALTE DISPOZITIVE PENTRU MĂSURAREA REZISTIVITĂȚII ELECTRICE LA SOLIDE

Pentru determinarea rezistivității electrice la solide se pot realiza dispozitive care permit efectuarea măsurătorilor pe probe cilindrice scurte sau lungi și pe probe de formă inelară.

Dispozitivele astfel construite au la bază metoda celor patru contacte elaborată prin studierea repartiției cîmpurilor electrice continue în conductoare masive.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 13.2

ber α_0	bei α_0	ΔU_{calc}(V)	$\Delta U_{măs}$(V)
0,9945	−0,148	4,95	4
0,9916	−0,1830	9,27	9,2
0,9881	−0,21778	14,45	13,8
0,9844	−0,2496	21,47	21,5
0,98322	−0,2533	29,62	30,3
0,9837	−0,2546	36,95	39
0,978	−0,2963	41,12	41,5
0,978	−0,2963	46,18	46,5
0,978	−0,2963	51,29	52,7
0,97864	−0,29198	55,70	58,0
0,97936	−0,28666	59,59	62,5
0,9803	−0,2803	63,66	65,5

Cînd cele patru contacte sînt plasate coliniar în spațiu la distanțe egale (fig. 13.13) pe o suprafață care mărginește un volum semiinfinit, atunci rezistivitatea materialului este dată de relația

$$\rho = 2\pi s \frac{\Delta U}{I} \qquad (13.31)$$

în care s este distanța dintre contacte, I curentul care străbate proba, ΔU diferența de potențial măsurată.

Pentru suprafețele care nu pot fi considerate semiinfinite relația (13.31) nu dă rezultate exacte și este necesară aplicarea unei corecții conform relației

$$\rho = \frac{2\pi s}{C} \cdot \frac{\Delta U}{I}. \qquad (13.32)$$

Corecția C poate fi calculată pentru fiecare situație în parte avîndu-se în vedere modul de plasare a contactelor de curent și de potențial, în funcție de dimensiunile probelor și distanțele dintre contacte.

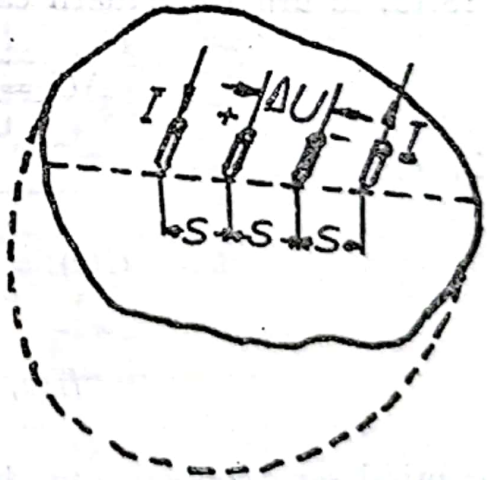


Fig. 13.13

Fie un cilindru conductor de rază a și înălțime H (fig. 13.14) pe una din bazele căruia se găsesc contactele punctiforme I_1, I_2 prin care intră, respectiv

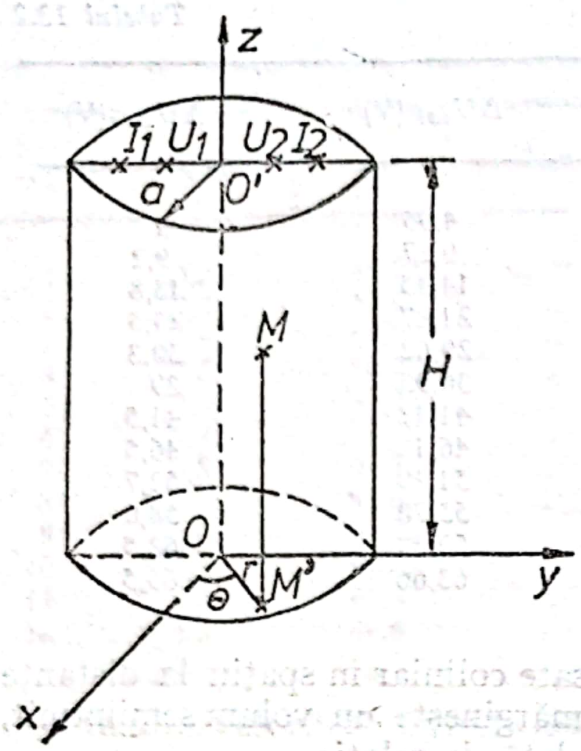


Fig. 13.14

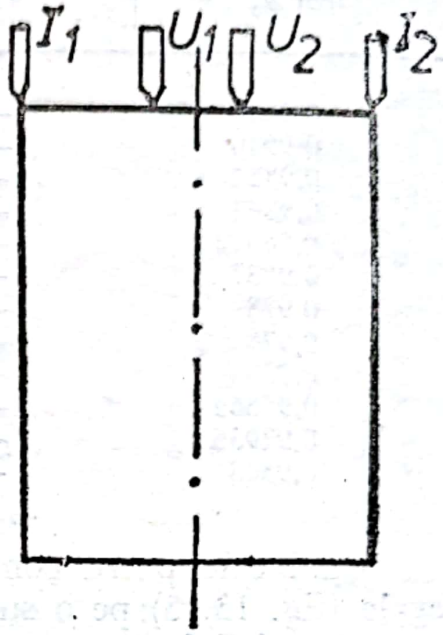


Fig. 13.15

iese un curent electric de intensitate I și contactele U_1, U_2 între care se măsoară diferența de potențial ΔU. Dacă se notează:

$$L_1O' = O'I_2 = l;\ U_1O' = O'U_2 = b$$

$$w = \frac{H}{a};\ v = \frac{b}{a}$$

atunci pentru cazul cînd contactele de curent ocupă pozițiile din fig. 13.15, în urma efectuării calculelor se găsește

$$\Delta U = \frac{8\rho I}{\pi a}[G(v) + H(v, w) \tag{13.33}$$

în care

$$G(v) = \frac{1}{\pi}\sum_{k=0}^{\infty}\int_0^{\infty}\frac{I_{2k+1}(yv)}{yI_{2k+1}(y)}\cdot dy \tag{13.34}$$

$$H(v, w) \cong 2{,}65\,\frac{J_1(1{,}841v)}{e^{3{,}682w} - 1} \tag{13.35}$$

cuprind serii convergente de integrale de funcții Bessel și pot fi calculate pe calculator.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă contactele de curent I_1 și I_2 sînt situate diametral opus pe una din bazele cilindrului (fig. 13.16), iar contactele de tensiune pe cealaltă bază, tot diametral opuse și pe aceleași generetoare, atunci

$$\Delta U = \frac{8\rho I}{\pi a} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x_{nk}}{x_{kn}^2 - (2k+1)^2} \cdot \frac{1}{\operatorname{sh} x_{kn} \cdot w} \qquad (13.36)$$

unde x_{kn} este rădăcina de ordinul n a ecuației: $\frac{dJ_m(x)}{dx} = 0$, iar $J_m(x)$ funcția Bessel de speța I și ordinul m.

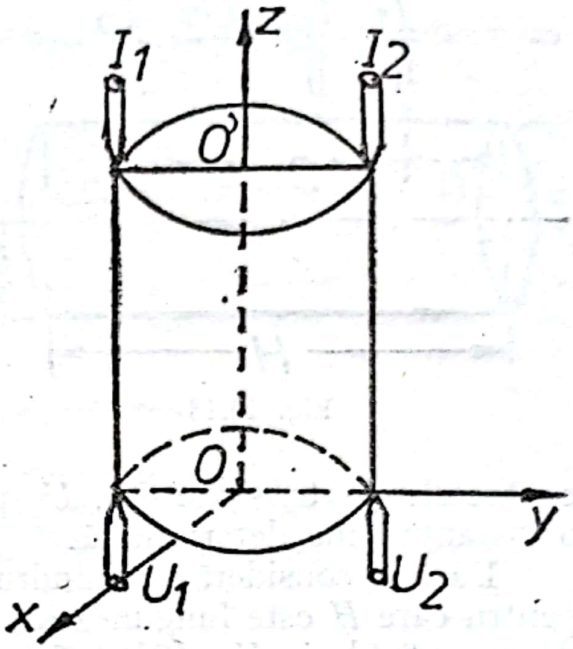


Fig. 13.16

Seria dublă din (13.36) este rapid convergentă pentru $w \geqslant 1$ în care cazuri diferența de potențial este bine aproximată de expresia

$$\Delta U = \frac{8\rho I}{\Pi a} \frac{1{,}54}{e^{1.841w} - 1} \cdot \qquad (13.37)$$

Pentru determinarea rezistivității probelor cilindrice scurte am realizat dispozitivul prezentat schematic în fig. 13.17, dispozitiv a cărui funcționare are la bază formula (13.33).

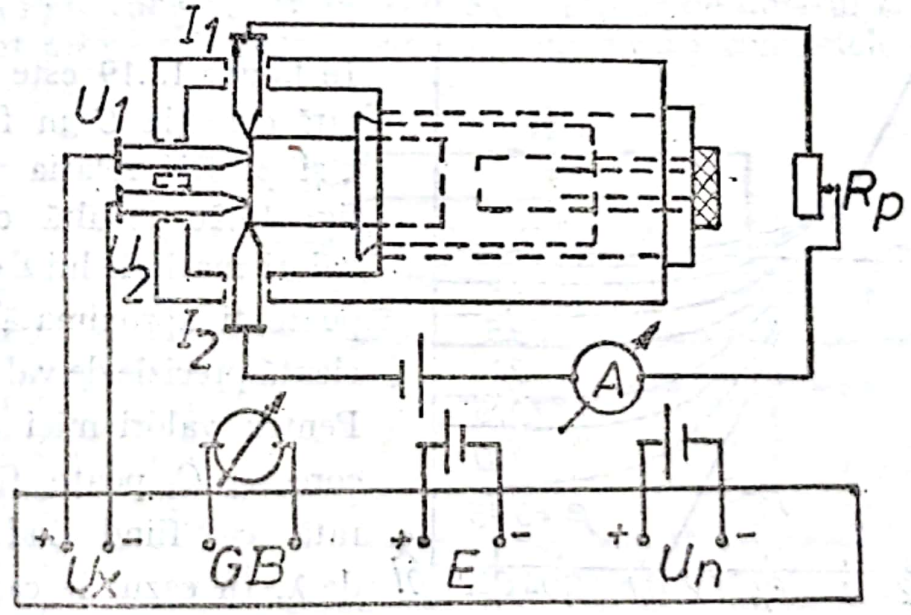


Fig. 13.17

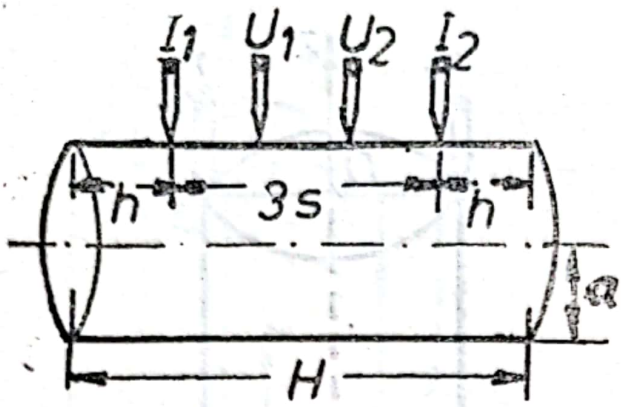


Fig. 13.18

Un dispozitiv bazat pe formula (13.37) este mai dificil de folosit deoarece diferențele de potențial ΔU care s-ar obține în acest caz sînt mult mai mici ceea ce ar conduce la o micșorare a preciziei măsurătorilor,

În dispozitivul prezentat în figură contactele de curent I_1, I_2 vin în contact cu proba în două puncte diametral opuse fiind aliniate pe același diametru cu contactele de tensiune U_1, U_2 plasate pe planul bazei cilindrului la o distanță bine determinată.

Dacă se consideră un cilindru conductor de lungime finită (fig.13.18) pentru care H este lungimea sa, h distanțele de la capete la contactele de curent (deci, $H = 2h + 3s$), atunci corecția C din relația (13.32) este dată de

$$C = C_{inf} - \sum_{n=1}^{\infty} 2\lambda [F[\lambda(n\beta - 2)] - F[\lambda(n\beta - 1)] - F[\lambda(n\beta + 1)] + F[\lambda(n\beta + 2)]] \tag{13.38}$$

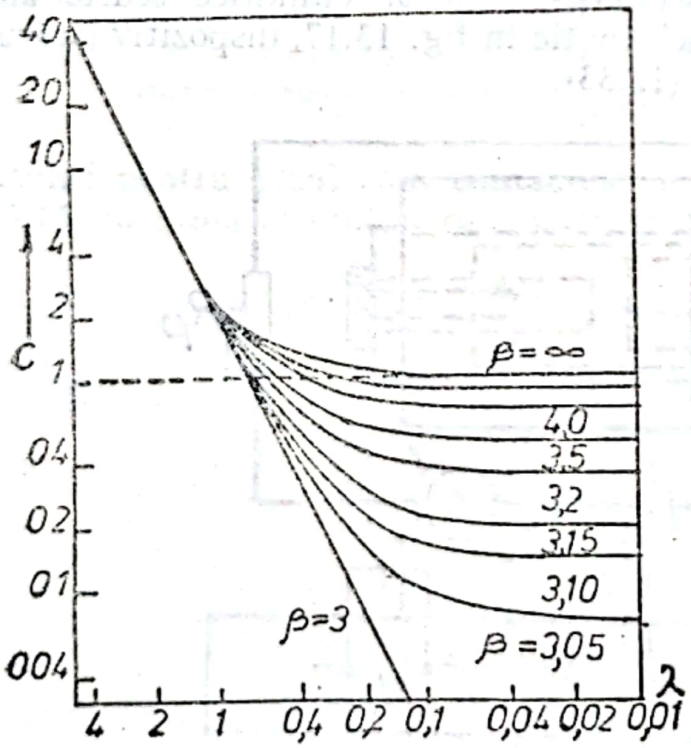


Fig. 13.19

în care

$$\lambda = s/a, \text{ iar } \beta = H/s.$$

În figura 13.19 este reprezentată corecția C în funcție de λ și β. Din relația (13.38) și fig. 13.20 rezultă că pentru valori mari ale lui λ corecția C poate fi aproximată cu suficientă precizie de valoarea $2\lambda^2$. Pentru valori mici ale lui λ, corecția C poate fi considerată ca fiind independentă de λ. În cazul în care $\beta = 3$, adică pentru $h=0$ și deci con-

tactele de curent sînt plasate la capetele cilindrului corecția C ia valoarea

$$C = 2\lambda^2 \tag{13.39}$$

ceea ce arată că se obține același rezultat ca în cazul valorilor mari ale lui λ. Acest rezultat poate fi explicat prin aceea că atunci cînd contactele de curent sînt plasate la capetele probei ($\beta = 3$) distribuția de curent la suprafața probei este uniformă, indiferent dacă raza a a cilindrului este mare sau mică.

Funcția notată cu F în relația de mai sus este dată de

$$F(x) = \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{x_{0n}} \cdot e^{-x_{0n} \cdot x} + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2x_{kn}}{(x_{kn}^2 - n^2)} \cdot e^{-x_{kn}x}$$

în care x_{kn} au semnificația din relația (13.36).

Pentru rezistivitatea electrică se va obține din relația (13.32) expresia

$$\rho = \frac{\pi a^2}{s} \cdot \frac{\Delta U}{I} \cdot \tag{13.40}$$

Pentru folosirea relației (13.43) la măsurători experimentale se poate realiza un dispozitiv (fig. 13.20) care poate fi adaptat la compensatorul Feussner. Dispozitivul se compune dintr-un liniar L în care este practicat un canal P de formă semicilindrică și cu aceeași rază ca a probei. Cu ajutorul șuruburilor S_1 și S_2 se prinde de liniarul L un jug J în care sînt prinse cele patru contacte, dintre care contactele de curent

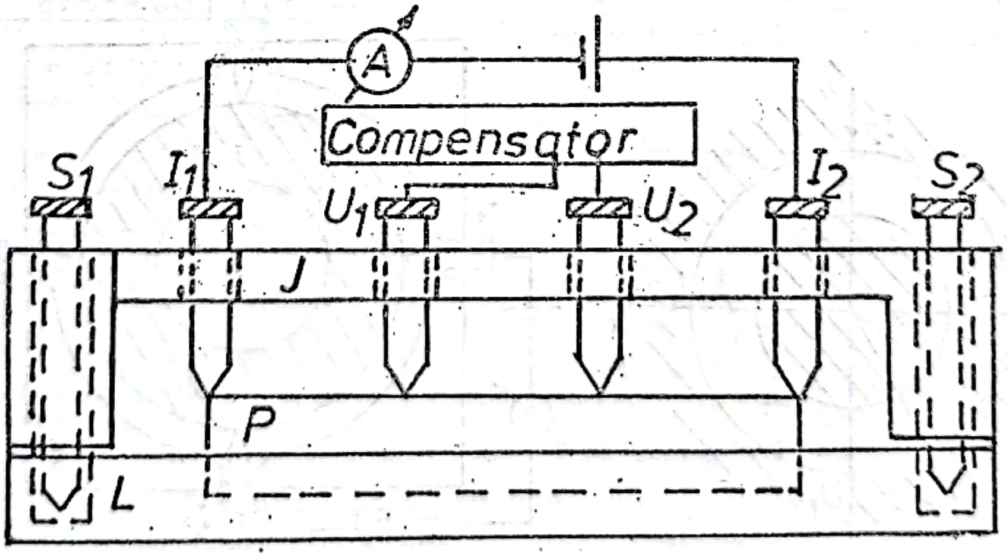


Fig. 13.20

Scanned with OKEN Scanner

I_1, I_2 sînt plasate la capetele probei, iar contactele de tensiune între ele, la distanțe egale.

Pentru probele inelare (fig. 13.21) calculul distribuției cîmpului electric continuu conduce la relația

$$\rho = h\frac{\Delta U}{I} \cdot P(p) \tag{13.41}$$

în care h este înălțimea inelului, iar funcția $P(p)$ are expresia

$$P(p) = \frac{\pi}{\ln 2 + \frac{4p^2}{1-p^2}\left[\frac{1}{1+p^2} + \frac{1}{3}\frac{p^4}{1+p^2+p^4} + \frac{1}{5}\frac{p^6}{1+p^2+p^4+p^6+} \cdots\right]} \tag{13.42}$$

cu $p = \frac{a}{b}$.

Relația (13.41) poate fi folosită în cazul construirii dispozitivului din (fig. 13.22), care poate fi conectat la o sursă de curent continuu prin contactele de curent I_1, I_2 și la compensatorul Feussner, prin contactele de tensiune U_1, U_2. În afara contactelor I_1, I_2, U_1, U_2 dispozitivul mai necesită realizarea suportului izolator S din material plastic.

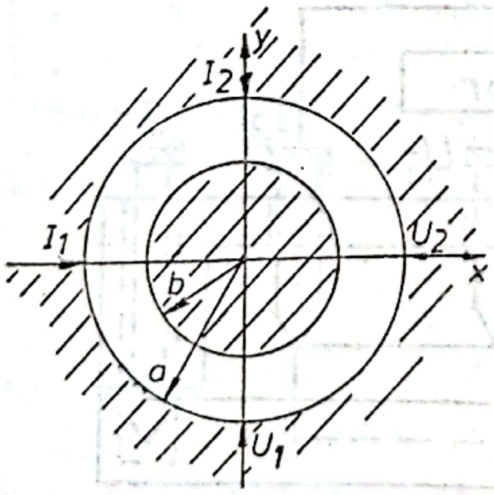


Fig. 13.21

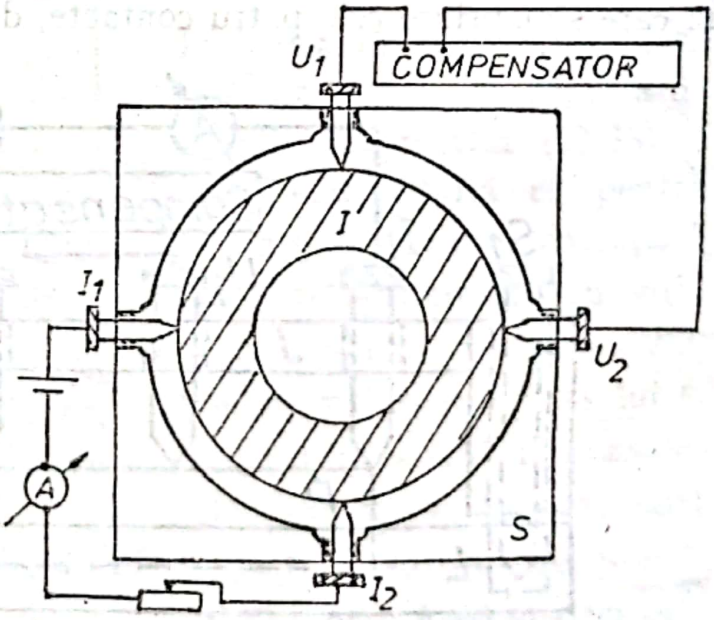


Fig. 13.22

13.6. UTILIZAREA UNOR METODE DE CONTROL NEDISTRUCTIV PENTRU EXAMINAREA SOLIDELOR

După cum se știe, teoria arată și experiența confirmă, existența unor legături fundamentale între caracteristicile electromagnetice: rezistivitatea electrică, distribuția cîmpului electric, cîmpul magnetic de dispersie, permeabilitatea magnetică etc. și caracteristicile structurale mecanice: structură, omogenitate, duritate, starea de tensiuni etc. În acest mod prin măsurarea unor mărimi electrice sau magnetice se pot urmări variații ale caracteristicilor structurale sau mecanice. Astfel s-au dezvoltat metodele de defectoscopie electromagnetice.

13.6.1. METODA DE DEFECTOSCOPIE ELECTROCINETICĂ

Metoda electrocinetică de control nedistructiv se bazează pe modificarea repartiției și formei liniilor de cîmp electric sub influența discontinuităților sau neomogenităților dintr-un material. Prin această metodă pot fi puse în evidență defecte care se găsesc pe suprafața piesei sau în imediata ei vecinătate. Metoda constituie, de fapt, o variantă a metodei de determinare a rezistivității electrice cu ajutorul celor patru contacte (fig. 13.23). Pe suprafața piesei de controlat se aplică cei patru electrozi: prin doi dintre ei I_1, I_2 se trece curentul electric continuu prin piesă, iar cu ajutorul celorlalți doi U_1, U_2 se determină diferența de potențial pe suprafața piesei. Etalonarea aparatului se face pe o porțiune din suprafața piesei fără defecte. Pentru o detectare cît mai rapidă a unei fisuri trebuie ca cei patru electrozi să fie aliniați, iar fisura să fie perpendiculară și aproximativ simetrică față de electrozi.

Pentru diferite moduri de așezare a electrozilor și pentru diferite distanțe între ei raportul dintre tensiunea măsurată: ΔU și intensitatea curentului prin probă: I: $\Delta U/I$ se schimbă în funcție de distribuția cîmpului electric prin probă. Deci se pot trasa o serie de

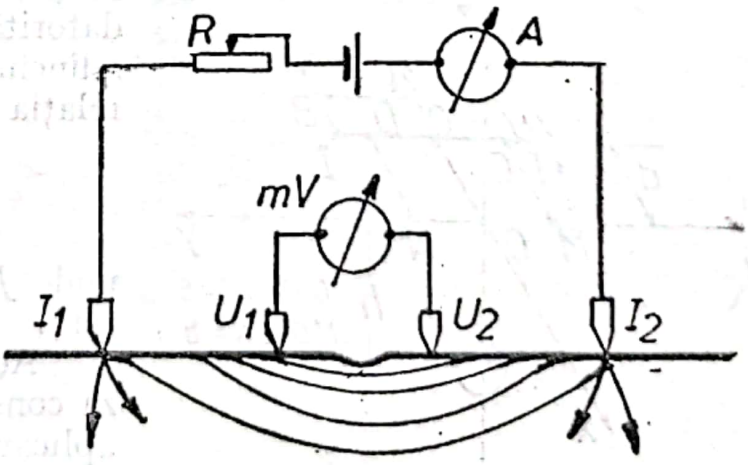


Fig. 13.23

Scanned with OKEN Scanner

curbe de etalonare a dispozitivului. Detectarea defectelor se face cu aceeași poziție relativă a electrozilor ca și cea cu care s-a făcut etalonarea.

Deoarece teoria metodei arată existența posibilității de detectare și a defectelor interioare, prezentăm, în continuare, unele aspecte teoretice care pot fi utilizate la construcția aparaturii adecvate controlului prin metoda electrocinetică.

Elaborarea și dezvoltarea unei metode electrocinetice de control nedistructiv se poate realiza dacă se cunoaște perturbarea pe care o produce apariția unei neomogenități de o anumită formă într-un mediu conductor aflat într-un cîmp electric de o repartiție bine determinată. Apoi prin particularizarea relațiilor obținute se poate găsi influența unor defecte cu formă presupusă simplificată: sferă, disc subțire (de exemplu o fisură circulară), fantă dreptunghiulară infinită etc.

Expresia potențialului electric în afara și în interiorul unui defect, în cazul cîmpului electric inițial uniform, se poate găsi fie cu ajutorul reprezentării electrostatice a cîmpurilor, fie prin metoda separării variabilelor.

În continuare vom prezenta perturbația produsă în repartiția cîmpului electric dintr-un conductor, de defectele pe care le vom presupune cu formă regulată și dimensiuni mici.

Deoarece controlul defectoscopic se face din exteriorul materialului vom calcula diferența de potențial suplimentară între două puncte date de pe suprafața datorită unor pori sferici și unor fisuri circulare.

a) *Cazul cîmpului electric inițial uniform.* Fie un semispațiu infinit (fig. 13.24) în interiorul căruia se află la adîncimea h un por, presupus sferic, de rază a. Dacă se admite cîmpul inițial dirijat după axa Oy atunci calculele arată că tensiunea suplimentară dintre punctele M și N distanțate între ele cu $2b$, datorită porului de rază a situat la adîncimea h este aproximată de relația

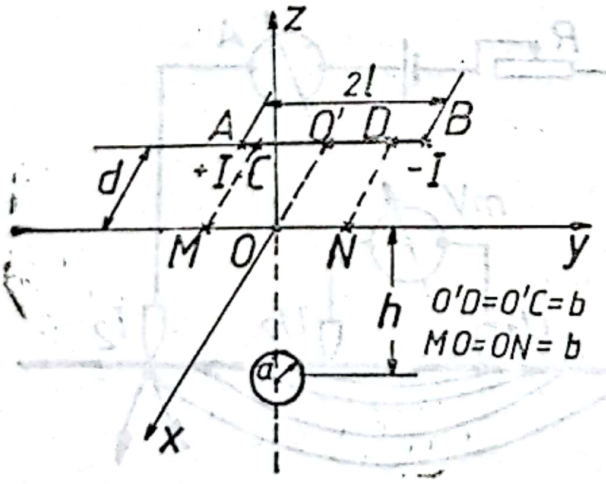


Fig. 13.24

$$U_{MN} \cong \frac{2\rho J_0 a^3 b}{(b^2 + h^2)^{3/2}} \qquad (13.43)$$

unde J_0 este funcția Bessel, de ordin zero.

Această relație se obține pe baza considerațiilor de mai sus și prin aplicarea metodei imaginilor electrice pentru a ține seama de influența

Scanned with OKEN Scanner

suprafeței conductorului. Pentru $h < a$ relația (13.43) nu poate fi folosită, iar pentru $h = 0$ tensiunea U_{MN} este dată de relația:

$$U_{MN} = \rho J_0 \frac{a^3}{b^2} \tag{13.44}$$

În cazul unui por de suprafață, într-o placă de grosime g, se obține

$$U_{MN} = \rho J_0 \frac{a^3}{b^2}\left[1 + 2F\left(\frac{g}{b}\right)\right] \tag{13.45}$$

unde

$$F\left(\frac{g}{b}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\left[1 + \left(2n\frac{g}{b}\right)^2\right]^{3/2}}. \tag{13.46}$$

Dacă în semiplanul conductor există o fisură al cărei plan este paralel cu Oz și este înclinat față de planul yOz cu un unghi α (fig. 13.25), atunci se obține

$$U_{CD} \cong \frac{4}{3\pi} \rho J_0 \frac{a^3}{b^2} \sin^2 \alpha \tag{13.47}$$

sau

$$U_{C'D'} \cong \frac{2}{3\pi} \rho J_0 \frac{a^3}{b^2} \sin 2\alpha. \tag{13.48}$$

pentru $a/b \ll 1$ (caz practic) și dacă segmentul de dreaptă $C'D'$ este perpendicular pe direcția cîmpului (presupus dirijat după Oy) și si-

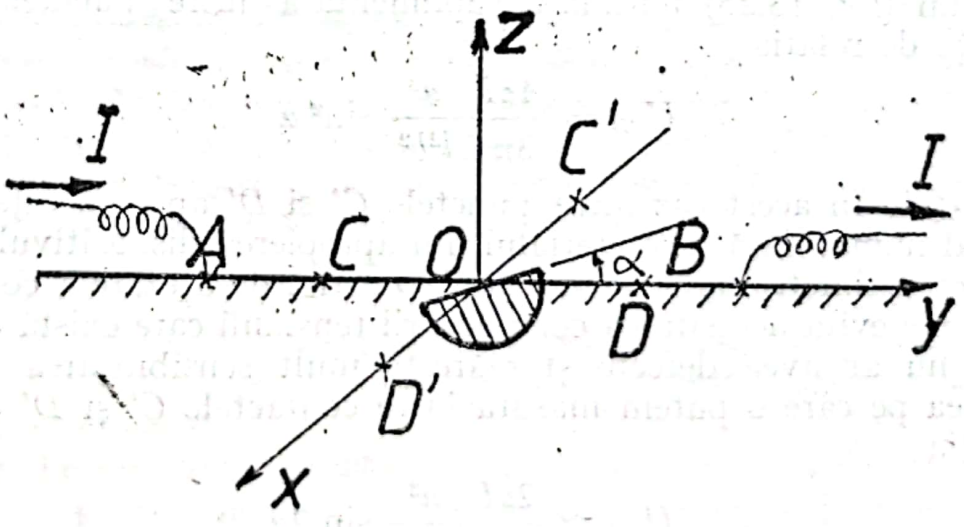


Fig. 13.25

metric față de centrul fisurii. În deducerea relațiilor (13.47) și (13.48) s-a ținut seama că diametrul fisurii este mult mai mic decît distanța dintre contacte.

b) *Cazul cîmpului generat de două surse punctuale.* În acest caz se consideră că în spațiul ocupat de defect cîmpul electric este uniform și egal cu cîmpul dat de cele două surse într-unul din punctele acestui spațiu.

Să considerăm, de exemplu, două surse ocupînd pozițiile (v. fig. 13.27) $A(-d, -l)$ și $B(-d, +l)$ pe suprafața unui conductor masiv de rezistivitate ρ în care, la adîncimea h, se află o cavitate sferică de rază a. În ipoteza că a este mic față de h și l obținem

$$U \cong \frac{2\rho I}{\pi} \frac{a^3 bl}{(l^2 + d^2 + h^2)^{3/2}(b^2 + d^2 + h^2)^{3/2}}. \tag{13.49}$$

Această valoare a tensiunii va fi, pentru h dat, maximă atunci cînd $d = 0$

$$U_{max} \cong \frac{2\rho I}{\pi} \frac{a^3 bl}{(l^2 + h^2)^{3/2}(b^2 + h^2)^{3/2}}. \tag{13.50}$$

Calculînd rapoartele U/U_{max} și reprezentînd grafic U/U_{max} în funcție de mărimea d/l, forma curbelor obținute permite să aproximăm adîncimea defectului prin compararea curbei trasate experimental cu cele calculate.

Pentru $h = 0$ și dacă dispozitivul este centrat față de defect, tensiunea poate fi calculată cu ajutorul relației

$$U = \frac{\rho I}{\pi} \frac{a^3}{l^2 b^2} \tag{13.51}$$

care este într-o bună concordanță cu relația (13.62).

Pentru cazul fisurii semicirculare existentă pe suprafața conductorului (fig. 13.25) tensiunea suplimentară între punctele C și D este dată de relația

$$U_{CD} = \frac{4\rho I}{3\pi^2} \frac{a^3}{l^2 b^2} \sin^2 \alpha \tag{13.52}$$

dacă $a \ll b$. În acest caz între punctele C' și D' apare o diferență de potențial numai dacă în materialul din apropierea dispozitivului există un defect nesimetric față de axa AB. O astfel de așezare a contactelor de tensiune evită necesitatea compensării tensiunii care există dacă materialul nu ar avea defecte și mărește mult sensibilitatea metodei. Tensiunea pe care o putem măsura între contactele C' și D' este dată de relația

$$U_{C'D'} \cong \frac{2\rho I}{3\pi^2} \frac{a^3}{l^2 b^2} \sin 2\alpha. \tag{13.53}$$

Scanned with OKEN Scanner

Evident că se pot găsi relații pentru tensiunea măsurată și în cazul $a \approx b$, dar nu ne-am ocupat de această situație întrucît ea presupune prezența unui defect macroscopic.

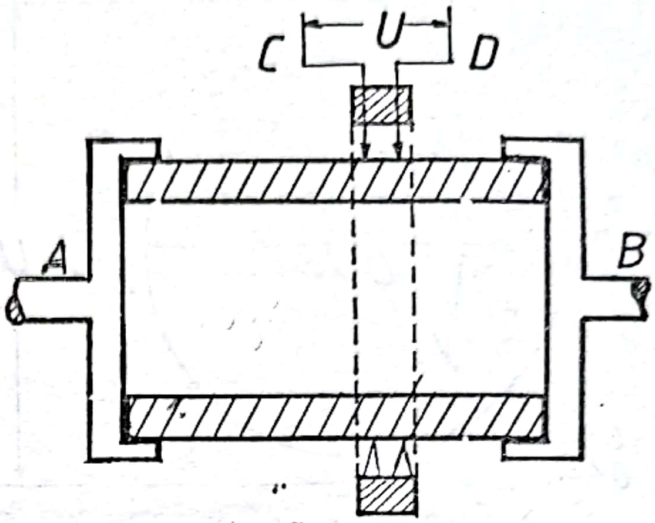


Fig. 13.26

c) *Modelul metodei de control nedestructiv, în cîmp electric continuu, pentru piese inelare.* În general piesele de formă tubulară pot fi controlate defectoscopic prin metoda electrocinetică numai după prelucrarea suprafeței exterioare, care trebuie să fie regulată. Inelul se prinde într-un sistem de contacte A și B care asigură trecerea unui curent electric de intensitate relativ mare și uniform distribuit. Un alt sistem de contacte: C și D, mobil, se poate deplasa în lungul generatoarei inelului și se poate roti în jurul său (fig. 13.26). În cazul în care se admite existența unor pori sferici în material se poate folosi relația (13.44), din care rezultă

$$a_{min} = \sqrt{\frac{b^2 U_{min}}{\rho J_0}}. \qquad (13.54)$$

În literatură se exemplifică pentru tuburi din oțel inoxidabil cu $\rho = 7 \cdot 10^{-7}\ \Omega \cdot m$ și $I = 50$ A, o dimensiune minimă a defectelor de aproximativ 70 μ. Dacă se asigură măsurarea unor tensiuni cu valori sub 1 μV și obținerea de curenți electrici de 100 A atunci dimensiunea minimă coboară la 20 μ.

d) *Modelul metodei de control nedestructiv, în cîmp electric continuu, pentru probe cilindrice masive.* Controlul defectoscopic, prin metoda electrocinetică, al pieselor masive cilindrice se realizează cu ajutorul unui sistem de patru contacte în linie, pentru depistarea golurilor și cu ajutorul unui sistem cu patru contacte dispuse în cruce, pentru detectarea fisurilor. În cazul acestor piese controlul se poate desfășura în două etape: o încercare preliminară, eliminatorie, prin care se determină gradul de omogenitate al fiecărei piese (de fapt este vorba de obținerea de informații cu privire la efectuarea corectă a tratamentului termic) și efectuarea unui control detaliat pentru detectarea defectelor care depășesc o anumită mărime.

Sistemul celor patru contacte trebuie astfel conceput încît electrozii să fie plasați pe fața laterală a cilindrului (fig. 13.27). În baza calculelor efectuate privind distribuția cîmpului electric continuu în con-

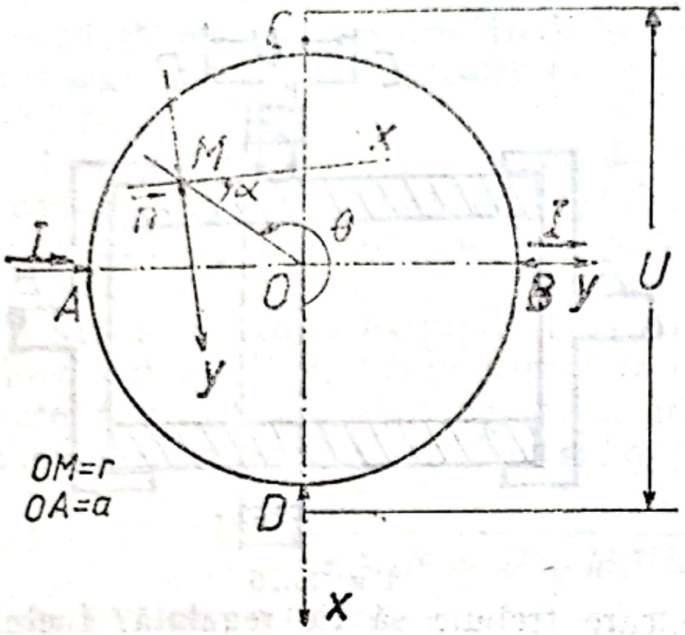


Fig. 13.27

ductoare cilindrice masive între electrozii C și D se obține o tensiune dată de relația

$$U = \frac{4\rho I c^3}{3\pi^2 a^4} H(u, \theta, \alpha) \quad (13.55)$$

în care c este raza fisurii presupusă circulară și plasată în punctul M, iar funcția $H(u,\theta,\alpha)$ poate fi calculată și tabelată pentru diferite valori $u = r/a$ și θ. Din relația (13.55) se obține

$$c = \sqrt[3]{\frac{3\pi^2 a^4 U}{4\rho I H(u, \theta, \alpha)}}. \quad (13.56)$$

Un calcul estimativ folosind relația (13.56) cu ipotezele de lucru: $a = 30$ mm, $U = 1$ μV, $I = 10^2$ A și $H(u, \theta, \alpha) = 20$ dă pentru c valoarea minimă;

$$c_{min} \approx 0{,}09 \text{ mm}$$

ceea ce ar arăta că metoda electrocinetică prezintă o sensibilitate suficientă pentru controlul nedestructiv.

Aplicarea metodei electrocinetice de control nedestructiv este mai greoaie din cauza curenților de intensități relativ mari și a diferențelor de potențial relativ mici, care trebuie măsurate. Totuși prin utilizarea unor tehnici adecvate protejării instalației la curenți mari și metode de măsurare a diferențelor de potențial cu ajutorul unor compensatoare de curent continuu, metoda se poate utiliza în defectoscopia sîrmelor, barelor, șinelor, țevilor și la urmărirea extinderii fisurilor în diferite piese.

13.6.2. METODA CÎMPULUI MAGNETIC DE DISPERSIE (SCĂPĂRI)

Metodele de defectoscopie magnetică, în general, au la bază dispersia liniilor de cîmp magnetic cînd acestea întîlnesc, la suprafața sau în interiorul corpului controlat, regiuni cu permeabilități magnetice diferite. Astfel, dacă în interiorul unui corp feromagnetic liniile fluxului magnetic întîlnesc discontinuități în material: incluziuni, sufluri, fisuri etc., le înconjoară și deci se produce o perturbare a fluxului respectiv. Atunci cînd defectele sînt situate în apropierea suprafeței, o parte din liniile de cîmp vor înconjura defectele și vor ieși în exterior

Scanned with OKEN Scanner

dînd naştere unui flux magnetic de dispersie sau de scăpări (fig. 13.28). Metoda fluxului sau cîmpului de scăpări în defectoscopie constă în evidenţierea cîmpurilor magnetice de dispersie create de defecte. Sensibilitatea acestei metode depinde de o serie de factori ca: permeabilitatea magnetică a materialului şi defectului, intensitatea de magnetizare, configuraţia obiectului, mărimea defectului, forma şi poziţia lui. Sensibilitatea metodei este cu atît mai mare cu cît diferenţa dintre permeabilitatea magnetică a materialului piesei şi a defectului este mai mare. De asemenea sensibilitatea metodei creşte o dată cu creşterea intensităţii de magnetizare.

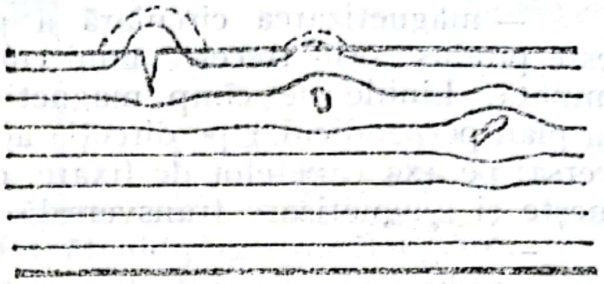


Fig. 13.28

Forma şi orientarea defectului au un rol deosebit în detectarea lor: defectele alungite sînt puse mai uşor în evidenţă decît cele sferice, precum sînt puse în evidenţă mai uşor defectele a căror axă longitudinală face un unghi mai apropiat de 90° cu direcţia cîmpului magnetic. După cum se vede şi din fig. 13.29 orientarea defectului determină posibilitatea de ieşire a liniilor cîmpului magnetic la suprafaţa piesei şi implicit posibilitatea de evidenţiere a defectului. Din aceste motive în practică, pentru descoperirea defectelor cu orientări diferite, se utilizează următoarele variante ale metodei cîmpului de scăpări:

— magnetizarea polară a probelor, în care caz fluxul magnetic produs de un electromagnet sau chiar de un magnet permanent exterior este dirijat longitudinal, pe axa piesei, prin două piese polare, care servesc, în general şi la fixarea pieselor (fig. 13,.29 a). O variantă a acestei metode o constituie măsurarea cîmpului de scăpări remanent în piesă, după încetarea acţiunii cîmpului magnetizant exterior;

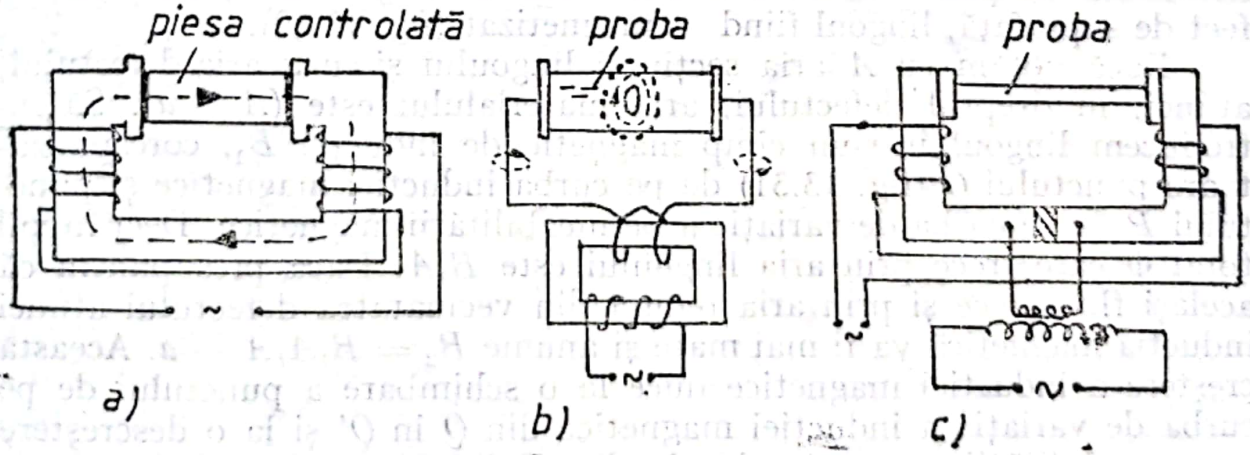


Fig. 13.29

— magnetizarea circulară a piesei, în care caz fluxul magnetic este produs prin trecerea unui curent alternativ chiar prin piesa examinată. Liniile de cîmp magnetic înconjoară curentul de excitație în plan perpendicular pe direcția acestuia. Deci ele sînt orientate transversal pe axa capetelor de fixare, din care cauză procedeul se mai numește și magnetizare transversală. (fig. 13.29, b);

— magnetizarea combinată folosește ambele metode descrise mai sus, simultan sau separat. În acest caz capetele de fixare folosesc atît ca piese polare pentru producerea cîmpului magnetic exterior, cît și drept contacte pentru curentul de alimentare (fig. 13,29. c). Combinația cea mai adecvată este magnetizarea transversală în curent alternativ și magnetizarea longitudinală în curent continuu.

Punerea în evidență a cîmpurilor magnetice de dispersie care se formează în dreptul defectelor se face fie cu ajutorul pulberilor magnetice, fie cu ajutorul unor traductoare adecvate. În cazul pulberilor magnetice, acestea sub acțiunea cîmpurilor de scăpări se aglomerează în locurile cu defecte.

Pulberile magnetice utilizate pot fi uscate sau umede, preparate din nichel, cobalt, fier sau din oxizi de fier. Cele mai răspîndite sînt cele pe bază de oxizi magnetici de fier de tipul Fe_3O_4, cu granulație fină, care sînt cele mai ieftine.

Deoarece prezența unui defect de suprafață sau intern în material duce la creșterea reluctanței liniilor de cîmp magnetic și o parte din ele scapă din material, cîmpul de scăpări poate fi detectat cu probe Hall, bobine mobile, bandă magnetică și alte tipuri de traductoare.

a) *Originea cîmpului magnetic de scăpări.* După cum am mai arătat, prezența unui defect într-un material feromagnetic magnetizat duce la o redistribuire a liniilor de flux în vecinătatea defectului, determinînd unele linii de cîmp să părăsească materialul. Explicația fenomenului se poate da dacă se consideră un lingou de oțel cu un defect de suprafață, lingoul fiind nemagnetizat (fig. 13.30).

Dacă notăm cu A aria secțiunii lingoului și cu a aria defectului, atunci, în dreptul defectului, aria materialului este $(A - a)$. Să introducem lingoul într-un cîmp magnetic de inducție B_1, corespunzătoare punctului Q (fig. 13.31) de pe curba inducției magnetice și punctului P de pe curba de variație a permeabilității magnetice. Deci fluxul total Φ care trece prin aria lingoului este B_1A. Dacă presupunem că același flux trece și prin aria redusă din vecinătatea defectului atunci inducția magnetică va fi mai mare și anume $B_2 = B_1A/A - a$. Această creștere a inducției magnetice duce la o schimbare a punctului de pe curba de variație a inducției magnetice din Q în Q' și la o descreștere a permeabilității magnetice locale din P în P'. Deci, în vecinătatea

Scanned with OKEN Scanner

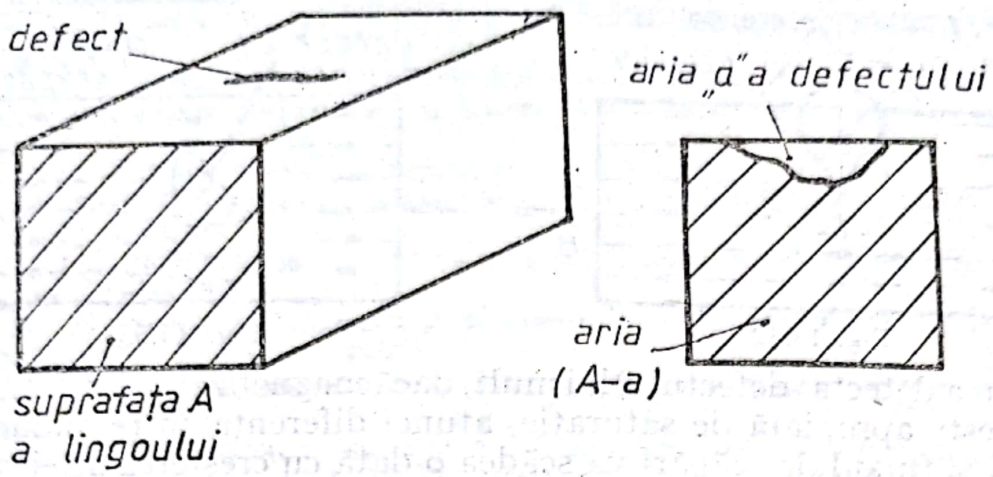


Fig. 13.30

defectului, apar cerințe contradictorii: inducția magnetică să crească, iar permeabilitatea magnetică să scadă. Din această cauză o parte a liniilor de flux magnetic vor scăpa în mediul exterior (fig. 13.32) pe lîngă defect.

Detectarea acestui cîmp de scăpări constituie esența metodei de control nedestructiv prin metoda cîmpului de dispersie (scăpări).

Dacă defectul este la o anumită distanță sub suprafața materialului detectarea cîmpului de scăpări se face mult mai greu. Aceasta deoarece materialul din jurul defectului tinde să netezească distorsiunile cîmpului (fig. 13.33) și astfel cîmpul magnetic de scăpări scade mult. Cum defectoscoapele magnetice funcționează pe baza schimbărilor rapide a gradientului cîmpului în zona defectului, rezultă că un defect intern este mai greu de depistat.

Mai trebuie să evidențiem și importanța pe care o are punctul inițial de pe curba de variație a permeabilității. Spre exemplu, dacă acest punct se află, pe curbă, la stînga permeabilității maxime, cum este punctul T de pe curba din fig. 13.31, atunci o creștere a inducției magnetice la reducerea suprafeței, datorită prezenței unui defect, va deplasa permeabilitatea locală într-un punct cu permeabilitatea mai mare decît cea din restul materialului. Apare deci posibilitatea de

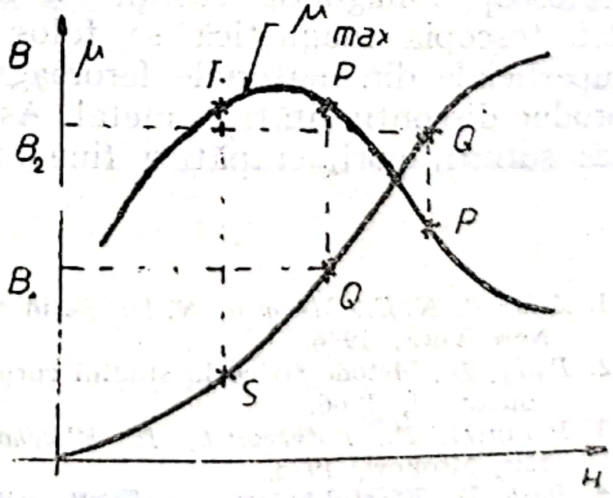


Fig. 13.31

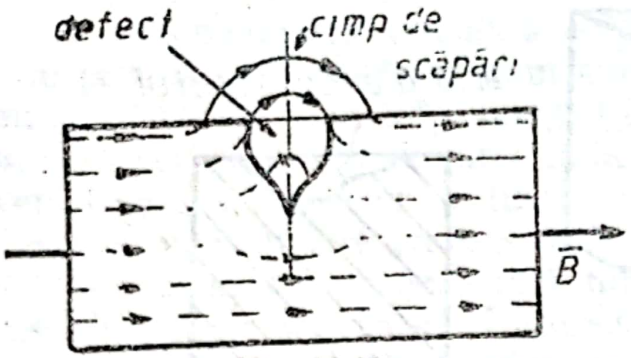


Fig. 13.32

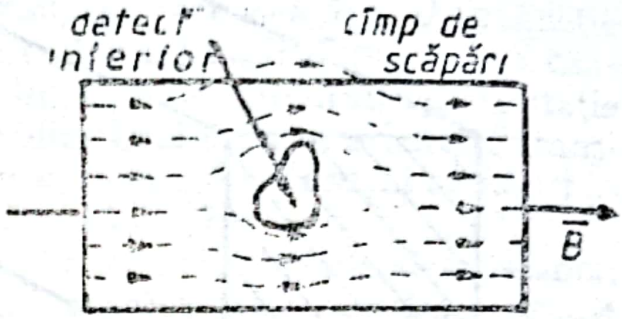


Fig. 13.33

a nu putea detecta defectul. Mai mult, dacă magnetizarea inițială a materialului este apropiată de saturație, atunci diferența între inducția din material și fluxul de scăpări va scădea o dată cu creșterea ariei secțiunii transversale a defectului. Deci problema detectării cantitative a defectelor este mult complicată deoarece este greu de deosebit diferitele tipuri de neomogenități.

La magnetizări suficient de mari ale pieselor apare pericolul ca asperitățile suprafeței să dea cîmpuri de scăpări mari și deci se creează confuzii de interpretare. Deci există o limită superioară și una inferioară pentru magnetizarea pieselor: gradul de magnetizare trebuie să fie mai mare sau egal cu cel care corespunde permeabilității magnetice maxime; gradul de magnetizare nu trebuie să se apropie de zona de saturație și trebuie să corespundă unei inducții de pe partea crescătoare a curbei de magnetizare.

La magnetizări prea mici defectele nu vor putea fi detectate, iar la magnetizări prea mari ele nu pot fi deosebite. Sensibilitatea metodei este maximă atunci cînd direcția de magnetizare este perpendiculară pe defect.

Aparatele utilizate pentru detecția defectelor prin metodele defectoscopiei magnetice se numesc defectoscoape magnetice. În general defectoscopia magnetică se folosește pentru evidențierea defectelor superficiale din materiale feromagnetice, defecte care prin natura lor produc discontinuități în metal. Astfel se pot pune în evidență defecte ca: sufluri, pori, crăpături fine etc.

BIBLIOGRAFIE

1. *Asheroft, N. E., Mermin, N. D.*, **Solid State Physics, Holt,** Renehart and Winston, New York, 1976.
2. *Bally, D.*, **Metode fizice în studiul corpului solid,** Editura Didactică și Pedagogică, București, 1966.
3. *Baranski, P., Potykevitch, I., Klotchov, V.*, **Electronique des semiconducteurs,** Mir, Moskow, 1978.
4. *Barb, D.*, **Efectul Mössbauer și aplicațiile sale,** Editura Academiei R.S.R., București, 1972.

Scanned with OKEN Scanner

5. *Blatt, F.*, **Fizica conducției electronice în solide**, Nauka, Moskva, 1978.
6. *Bunget, T., Popescu, M.*, **Fizica dielectricilor solizi**, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1978.
7. *Bursuc, I. D.*, **Fizica păturilor subțiri**, Editura Academiei R.S.R. București 1965.
8. *Bursuc, I. D.*, **Fizica corpului solid**, Partea I-a, Universitatea „Al. I. Cuza" Iași, 1982.
9. *Chen, H. S.*, **Mettalic Glasses**, Elsevier, p. 59—69, 1976.
10. *Colan, H.*, **Studiul metalelor și tratamente termice**, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1964.
11. *Davîdov, A. S.*, **Fizica dispozitivelor cu corp solid**, Editura Academiei R.S.R., București, 1978 (trad. din lb. rusă).
12. *Dima, I., Munteanu, I.*, **Materiale și dispozitite semiconductoare**, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980.
13. *Dolocan, V.*, **Fizica dispozitivelor cu corp solid**, Editura Academiei R.S.R., București, 1978.
14. *Drăgănescu, M.* **Electronica corpului solid**, Editura Tehnică, București, 1972.
15. *Feodorov, L., Bogrov, V., Tihonov, T.* **Obținerea dispozitivelor cu semiconductoare**, Energhia, Moskva, 1979.
16. *Galkin, V., Prohorenkov, V.*, **Dispozitive semiconductoare — diode și tranzistori**, Minsk, 1979.
17. *Gădea, S., Petrescu, M.*, **Metalurgie fizică și studiul metalelor**, vol. I, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1979.
18. *Gădea, S., Petrescu, M.*, **Metalurgie fizică și studiul metalelor**, vol. II, Editura Didactică și Pedagogică, București 1981.
19. *Geru, N.*, **Proprietățile metalelor și aliajelor**, Editura Tehnică, București, 1972.
20. *Geru, N.*, **Metalurgie fizică**, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1981.
21. *Geru, N.*, **Teoria structurală a proprietăților metalelor**, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980.
22. *Ginsburg, V., Kirgnita, D.*, **Problemele supraconductibilității la temperaturi înalte**, Nauka, Moskva, 1977.
23. *Grove, A. S.*, **Fizica și tehnologia dispozitivelor semiconductoare**, Editura Tehnică, București, 1973 (trad. din lb. engleză).
24. *Hutchinson, T. S., Baird, D. C.*, **The Physics of Engineering solids**, John Wiley, New York, 1968.
25. *Ianobski, B. M.*, **Magnetismul pămîntesc**, Leningrad, 1978.
26. *Ifrim, A., Notingher, P.*, **Materiale magnetice**, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1979.
27. *Kittel, C.*, **Introducere în fizica corpului solid**, Editura Tehnică, București, 1972 (trad. din lb. engleză).
28. *Levy, A R.* **Principles of Solid State Physics**, Academic Press, New York, London, 1968.
29. *Licea, I.*, **Fizica metalelor**, Universitatea din București, 1975.
30. *Luborsky, F. E.*, **Perspective on Application of amorphous Alloys in magnetic Device**, Plenum Press, 1977.
31. *Luca, E. ș.a.*, **Fizica**, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1976.
32. *Madelung, O.*, **Teoria corpului solid**, Nauka, Moskva, 1980.
33. *Matare, H. F.*, **Defect Electronices in Semiconductors**, John Wiley, New York, 1971.
34. *Mantea, S. ș.a.*, **Metalurgia fizică**, Editura Tehnică, București, 1970.
35. *Mierdel, G.*, **Electrofizica**, Mir, Moskva, 1979.
36. *Mott, N. F.*, **Electrons in Glass**, Contemp. Phys., 1977, vol. 18, pp. 225—45.
37. *Mott, N. F., Davies, E. A.*, **Electronic Processes in noncristaline Materials**, Claredon Press, Oxford, 1971.
38. *Nicolaescu, I. I.*, **Metode experimentale de studiu a corpului solid**, Universitatea „Al. I. Cuza", Iași, 1974.

Scanned with OKEN Scanner

39. *Nicula, Al.*, **Fizica semiconductorilor şi aplicaţii**, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1975.
40. *Oldenberg, O., Rasmunssen, N. C.*, **Modern Physics for engineers**, Mc Graw-Hill, 1966.
41. *Pop, I., Niculescu, V.*, **Structura corpului solid**, Editura Academiei R.S.R., Bucureşti, 1971.
42. *Pop. I., Niculescu, V.*, **Rezonanţa nucleară în metale**, Editura Academiei R.S.R., Bucureşti, 1973.
43. *Popescu I. M.* ş.a., **Aplicaţii ale laserilor**, Editura Tehnică Bucureşti, 1969.
44. *Sandu, D. D.*, **Electronica fizică**, Editura Academiei R.S.R., Bucureşti, 1973.
45. *Sirotin, I. I., Saskolskaia, M. P.*, **Fizica cristalelor**, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1981 (trad. din lb. rusă).
46. *Sofron, E., Târâcă, St.*, **Dispozitive optoelectronice cu cristale lichide**, Editura Tehnică, Bucureşti, 1976.
47. *Spînulescu, I., Pârvan, R.*, **Principiile fizice ale microelectronicii**, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1981.
48. *Spînulescu, I., Dima, I., Pârvan, R.*, **Metode electronice în fizica experimentală**, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1978.
49. *Svirski, M.*, **Teoria electronică a substanţei**, Mir, Moskow, 1980.
50. *Taraeev, T.*, **Physics of Dielectric Materials**, Mir, Moskow, 1975.
51. *Truşculescu, M.*, **Studiul metalelor**, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977.
52. *Ursache, M., Chirilă, D.*, **Proprietăţile metalelor**, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1982.
53. *Ursu, I.*, **Rezonanţa electronică de spin**, Editura Academiei R.S.R., Bucureşti, 1965.
54. *Vonsovski, S. V.*, **Magnetismul**, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1981 (trad. din lb. rusă).
55. *Epifanov, G.*, **Psysical Principles of Microelectronics**, Mir, Moscow, 1974.
56. *Ziman, T M.*, **Principles of the theory of solides**, Cambridge Univ. Press, London, 1972.
57. *Weiss, R.*, **Solid State Physics for Metallurgists**, Pergamon Press, 1963.
58. *Wilkes, P.*, **Solid State Theory in Metallurgy**, Cambridge Univ. Press, London, 1973.
59. * * * , **Industrial radiography. Holegraphye non-destructive testings**, Agfa Gevaert N.V., B-2510 Mortsel-Belgium, 1981.
60. * * * **Basic Metallurgy for Non-Destructive Testing**, London, 1981.
61. *Libby, H. L.*, **Introduction to Electromagnetic Nondestructive Test Methods**, Wiley-Interscience, Div. Jolm Wiley, New York, 1971.
62. *Andreescu, N.*, **Electrotehnica**, 8, 285, 1968.
63. *Lord, W., Hawang, J. H.*, British Journal of NDT, vol. 19, 1977.
64. *Howling, D. H.*, Rev. Sci., Instr., vol. 27 (11), 952, 1956.
65. *Andreescu, N.*, Studii şi cercetări de fizică, *24*, 1, Bucureşti, 1972.
66. *Mocanu, D. R.*, **Fenomenul moiré**, Editura Tehnică, Bucureşti, 1972.
67. *Mocanu, C. I.*, **Teoria circuitelor electrice**, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979.
68. *Ursu, D. D.*, **Studiul structurii şi a proprietăţilor magnetice ale oţelurilor pentru rulmenţi**, Studii şi cercetări de fizică, Tom. 4, nr. 4, Bucureşti, 1984.
69. *Mocanu, D. R.* ş.a. **Încercarea materialelor**, vol. III, Editura Tehnică, Bucureşti, 1986.
70. *Ursu, D. D., Bursuc, I. D.*, **Contributions to the Study of Magnetic Field Distribution in Massive Ferromagnetic Samples**, IEEE Trans. on Magn., Vol. MAG-*21*, No. 2, March 1985.
71. *Ursu, D. D., Bursuc, I. D.*, **Differential Device for the Determination of Magnetic Permeability or Electric Resistivity Inside Massive Cylindrical Samples**, IEEE Trans. on Magn. Vol. MAG-*21*, No. 2, March 1985.

Scanned with OKEN Scanner